

**Spektroskopische und theoretische Untersuchungen
intramolekularer OH---p-Wasserstoffbrücken in
4-substituierten 2-Allylphenolen und verwandten Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
LEVAN KHELASHVILI
aus Tbilissi/Georgien

2004

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
Referent:	Prof. Dr. P. Rademacher
Korreferent:	Prof. Dr. G. Jansen
Tag der Disputation:	15.10.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2001 bis August 2004 am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

danke ich dafür, dass er mir das Thema zur weitgehend selbständigen Bearbeitung überlassen hat und für die stete Unterstützung, die er meiner Arbeit zukommen ließ.

Herrn Prof. Dr. G. Jansen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Boese und Herrn D. Bläser bedanke ich mich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und W. Sicking danke ich für die Überlassung des Programmes PERGRA.

Herrn K. Kowski möchte ich für die Aufnahme zahlreicher PE-Spektren herzlich danken.

Für das sehr angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie recht herzlich bedanken.

*Diese Arbeit ist meiner Mutter **Maya Akhvlediani** gewidmet.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bisheriger Kenntnisstand	4
3	Problemstellung	8
4	Verwendete Methoden	11
4.1	Photoelektronenspektroskopie	11
4.2	IR-Spektroskopie	13
4.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	14
4.4	Röntgenstrukturanalyse	14
5	Theoretische Methoden	16
5.1	Einführung	16
5.2	Molekülmechanische Methoden	17
5.3	Quantenmechanische Methoden	18
6	Darstellung der Verbindungen	22
6.1	Williamson-Ethersynthese	22
6.2	Claisen-Umlagerung	22
7	PE-Spektren und Quantenchemische Berechnungen	23
7.1	2-Allylphenol und 2-Allylanisol	23
7.2	2-Allyl-4-methylphenol und 2-Allyl-4-methylanisol	28
7.3	2-Allyl-4-methoxyphenol und 2-Allyl-4-methoxyanisol	30
7.4	2-Allyl-4-ethoxyphenol und 2-Allyl-4-ethoxyanisol	33
7.5	2-Allyl-4-cyanophenol und 2-Allyl-4-cyanoanisol	35
7.6	2-Allyl-4-chlorphenol und 2-Allyl-4-chloranisol	37
7.7	2-Allyl-4-bromphenol und 2-Allyl-4-bromanisol	39
7.8	2-Acetyl-4-allylphenol und 2-Acetyl-4-allylanisol	41
7.9	2-Allyl-4-nitrophenol und 2-Allyl-4-nitroanisol	43
7.10	2-Allyl-4-aminophenol und 2-Allyl-4-aminoanisol	45
7.11	α-Methyl-2-allylphenol	47
7.12	β-Methyl-2-allylphenol	48
7.13	γ-Methyl-2-allylphenol	49
7.14	2-Allyl-6-chlorphenol	49

7.15	2-Allyl-6-methoxyphenol	51
7.16	(2-Allyl-phenyl)-methyl-amin	52
7.17	N-(2-Allyl-phenyl)-acetamid	54
8	IR-Spektroskope	56
9	¹ H-NMR-Spektroskopie	58
10	Strukturanalysen	59
11	Korrelationsanalyse	65
12	Zusammenfassung	73
13	Experimenteller Teil	75
13.1	Verwendete Geräte und Methoden	75
13.1.1	Photoelektronenspektroskopie	75
13.1.2	Infrarotspektren	75
13.1.3	Kernresonanzspektren	75
13.1.4	Massenspektren	76
13.1.5	Röntgenstrukturanalysen	76
13.1.6	Elementaranalysen	76
13.1.7	Schmelzpunkte	76
13.1.8	Quantenchemischen Berechnungen	76
13.2	Synthese der Verbindungen	77
13.2.1	1-Allyloxy-4-methylbenzol	77
13.2.2	2-Allyl-4-methylphenol	78
13.2.3	2-Allyl-4-methylanisol	79
13.2.4	1-Allyloxy-4-methoxybenzol	79
13.2.5	2-Allyl-4-methoxyphenol	80
13.2.6	2-Allyl-4-methoxyanisol	81
13.2.7	1-Allyloxy-4-ethoxybenzol	81
13.2.8	2-Allyl-4-ethoxyphenol	82
13.2.9	2-Allyl-4-ethoxyanisol	83
13.2.10	1-Allyloxy-4-cyanobenzol	83
13.2.11	2-Allyl-4-cyanophenol	84
13.2.12	2-Allyl-4-cyanoanisol	85
13.2.13	1-Allyloxy-4-chlorbenzol	86

13.2.14	2-Allyl-4-chlorphenol	86
13.2.15	2-Allyl-4-chloranisol	87
13.2.16	1-Allyloxy-4-brombenzol	88
13.2.17	2-Allyl-4-bromphenol	88
13.2.18	2-Allyl-4-bromanisol	89
13.1.19	2-Acetyl-4-allylanisol	90
13.2.20	1-Allyloxy-4-nitrobenzol	90
13.2.21	2-Allyl-4-nitrophenol	91
13.2.22	2-Allyl-4-nitroanisol	92
13.2.23	1-Allyloxy-4-aminobenzol	92
13.2.24	2-Allyl-4-aminophenol	93
13.2.25	But-2-enyloxybenzol	94
13.2.26	α -Methyl-2-allylphenol	95
13.2.27	(2-Methyl-allyloxy)-benzol	95
13.2.28	β -Methyl-2-allylphenol	96
13.2.29	?-Methyl-2-allylphenol	97
14	Röntgenstrukturanalysen	98
14.1	2-Allyl-4-chlorphenol	98
14.2	2-Allyl-4-bromphenol	101
14.3	2-Allyl-4-nitrophenol	104
15	Anhang	107
15.1	PE-Spektren	107
16	Literatur	117

1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen sind die wichtigsten der gerichteten inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die Wasserstoffbrücke wurde schon vor 100 Jahren entdeckt,^[1-5] wird aber nach wie vor intensiv untersucht. Sie spielt für die molekulare Konformation, Aggregation und Funktion einer großen Anzahl chemischer Systeme, die vom anorganischen bis zum biologischen Sektor reichen, wichtige Rollen. Die Forschung über Wasserstoffbrücken stagnierte in den 1980er Jahren, wurde um 1990 aber wieder belebt und ist seither in schneller Bewegung. Die ersten theoretischen Modelle legten nahe, dass H-Brücken ausschließlich als elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem partiell positiven Wasserstoffatom des Donors und dem freien Elektronenpaar des Akzeptors zu betrachten sind.^[6]

Heute wird allgemein akzeptiert, dass Wasserstoffbrücken weder durch die elektrostatische Theorie, noch mit schwacher kovalenter Bindung allein erklärt werden können, sondern eine komplizierte Überlagerung von fünf Energiebeiträgen ähnlicher Größenordnung sind:^[7, 8]

- 1) elektrostatische oder Coulomb-Energie (ΔE_{Cou}),
- 2) Charge-Transfer-Energie oder kovalente Bindung (ΔE_{CT}),
- 3) Polarisationsenergie (ΔE_{Pol}),
- 4) Austausch-Abstoßung (ΔE_{Ex}),
- 5) Dispersionskräfte (ΔE_{Disp}).

Die Wasserstoffbrücke wird heute als ein sehr breites Phänomen mit offenen Grenzen zu anderen Effekten begriffen. In kondensierten Phasen gibt es dutzende Arten von häufig vorkommenden X-HA-Wasserstoffbrücken und zusätzlich sehr viele weniger häufige Typen. Die Dissoziationsenergien überstreichen mehr als zwei Größenordnungen (etwa 0.8 bis 167.6 kJ mol⁻¹). Innerhalb dieses Bereiches ist die Natur der Wechselwirkung nicht konstant, sondern ihre elektrostatischen, kovalenten und dispersiven Anteile variieren in ihren relativen Beiträgen. Die Wasserstoffbrücke hat breite Übergangsbereiche zur kovalenten Bindung, zur van-der-Waals-Wechselwirkung, zur ionischen Wechselwirkung und zur Kation- π -Wechselwirkung.^[9]

Wasserstoffbrücken können intermolekular und intramolekular ausgebildet werden, auch Mischformen sind möglich. Durch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken und mit der dadurch verursachten Änderung der Geometrie und der elektronischen Struktur der gebundenen Partner unterscheiden sich Wasserstoffbrückensysteme in ihren physikalischen Eigenschaften signifikant von vergleichbaren Systemen, in denen die einzelnen Teilchen als Monomere vorliegen. Insbesondere physikalische Größen, die den Zustand des Gesamtsystems charakterisieren, können erheblich verändert werden. Intramolekulare Wasserstoffbrücken treten dagegen innerhalb eines

Moleküls auf, wodurch besonders die chemischen Eigenschaften der Verbindung, wie z. B. Acidität bzw. Basizität, verändert werden. Ein Beispiel dafür ist die 2,6-Dihydroxybenzoesäure, deren Acidität durch intramolekulare Wasserstoffbrücken ca. zehnmal so groß ist wie die der 3,5-Dihydroxybenzoesäure, die keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbildet.^[10]

Die Wasserstoffbrücken sind in drei Typen klassifiziert worden. In dieser Arbeit wird die Einteilung von Jeffrey^[11] verwendet, der Wasserstoffbrücken „mäßig stark“ nennt, wenn sie etwa denen zwischen Wassermolekülen oder Kohlenhydraten ähnlich sind und Dissoziationsenergien im Bereich $17\text{--}63\text{ kJ mol}^{-1}$ haben. Wasserstoffbrücken mit Energien ober- und unterhalb dieses Bereichs werden „stark“ bzw. „schwach“ genannt. Einige allgemeine Eigenschaften dieser Kategorien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1.1: Starke, mäßig starke und schwache Wasserstoffbrücken gemäß der Klassifizierung nach Jeffrey.^[11]

Parameter	Starke H-Brücke	Mäßig starke H-Brücke	Schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	elektrostatisch	elektrostat./dispersiv
Bindungslängen [pm] H---A	120-150	150-220	220
Streckung von X-H [pm]	8-2.5	0.02-0.08	< 0.02
X-H gegenüber H---A	X-H \approx H---A	X-H < H---A	X-H > H---A
X---A [pm]	220-250	250-320	> 320
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel [°]	170-180	> 130	> 90
Dissoziationsenergie [kJ mol^{-1}]	63-168	17-63	< 17
Rel. IR-Verschiebung Δ_{XH} [cm^{-1}]	25%	10-25%	< 10%
^1H -NMR-Verschiebung d [ppm]	14-22	< 14	---

Zur Beschreibung der Geometrie von Wasserstoffbrückenbindungen wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.^[12-14] Eine X-H---A Brücke wird durch die Atomabstände X-H, H---A und X---A definiert. Statt des letztgenannten Abstandes kann alternativ auch der Winkel X-H---A verwendet werden. Ist der H---A Abstand kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und A, so kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer Wasserstoffbrücke ausgegangen werden.

Bei einem Abstand größer als der Summe der van-der-Waals-Radien, ist eine Wasserstoffbrücke jedoch keinesfalls ausgeschlossen. Dies ist insbesondere bei den schwachen Wasserstoffbrücken von großer Bedeutung. Da es für die Fähigkeit eines Atoms, an Wasserstoffbrücken teilzunehmen, keine streng definierte Grenze gibt, wurde dieses Konzept auf schwächere Donoratome wie Kohlenstoff oder ungewöhnliche Akzeptoren ausgeweitet.

In den letzten Jahren standen die schwachen und ungewöhnlichen Arten im Mittelpunkt der Untersuchung von Wasserstoffbrücken.^[3, 15] Elektronenreiche π -Systeme wie aromatische Ringe sowie CC-Doppel- und Dreifachbindungen stellen die wichtigsten nichtkonventionellen Akzeptoren in Wasserstoffbrücke dar. $X-H\cdots\pi$ -Wasserstoffbrücken kommen in vielen Gebieten der Strukturchemie und Biologie vor und spielen eine wichtige Rolle.^[16-18] Als weiterer Typ von schwachen Wasserstoffbrücken sind solche mit C-H-Gruppen als Donoren untersucht worden. Die Fähigkeit einer C-H-Gruppe, als Donor aufzutreten, hängt von der Hybridisierung des C-Atoms ab, wobei die Abstufung $C(sp^1)-H > C(sp^2)-H > C(sp^3)-H$ gilt. Außerdem nimmt bei gegebener Hybridisierung die Donorstärke mit der Zahl elektronenziehender Nachbar-Gruppen zu. Naturgemäß ist dieser Effekt von besonderer Bedeutung für Gruppen der Art $C(sp^3)-H$.^[3, 15, 19, 20]

Die Beschreibung der Geometrie wird komplizierter, wenn der Akzeptor eine mehratomige Gruppe, z. B. eine CC-Doppelbindung oder ein Benzolring, ist.

Durch die Wasserstoffbrücken können Ketten und Ringe gebildet werden. In einer Kette aus zwei Wasserstoffbrücken, $Y-H\cdots X-H\cdots A$ sind beide Wasserstoffbrücken stärker, als sie es einzeln wären. Wenn der Ladungsfluss der Polarisierung durch die $X-H-\sigma$ -Bindungen erfolgt, spricht man von „ σ -Bindungs-Kooperativität“.^[11, 21, 22] $X-H$ Gruppen können auch über einen Ladungsfluss durch π -Bindungen polarisiert werden. In diesem Fall wird der Effekt „ π -Bindungs-Kooperativität“ genannt.^[11] Wasserstoffbrücken können sich nicht nur gegenseitig verstärken, sondern auch abschwächen. Dies geschieht beispielsweise bei Doppelakzeptoren, in denen sich zwei annähernd parallele Donordipole gegenseitig abstoßen.^[23]

Wasserstoffbrücken haben enorme Bedeutung im Alltag. Ohne sie würden hölzerne Strukturen kollabieren, Zement würde zerfallen, Ozeane würden verdampfen und alle lebenden Organismen würden sich in formlos verteilter, inerte Materie auflösen. Die schwachen Wasserstoffbrücken sind entscheidend für die biologische Informationsübertragung, denn nur deshalb können Wasserstoffbrücken mit Energien in der Größenordnung thermischer Fluktuationen bei Raumtemperatur gebildet und wieder gebrochen werden.

2 Bisheriger Kenntnisstand

Eine OH--- π -Wasserstoffbrücke wurde erstmals von Wulf, Liddel und Hendricks^[24] IR-spektroskopisch an 2-Phenylphenol in CCl₄-Lösung nachgewiesen. Auch spätere Untersuchungen erbrachten z. B. intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücken in Phenolen, Alkenolen, Alkinolen oder Phenylalkoholen.^[25, 26] Die wichtigste Untersuchungsmethode war die IR-Spektroskopie, aber einige Verbindungen wurden auch durch Elektronenbeugungs-Strukturanalyse untersucht.^[27, 28]

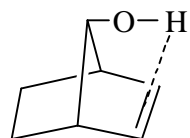
Konformationsanalysen mit spektroskopischen Methoden wurden an 2-Allylphenol von Baker und Shulgin,^[29] Schaefer et al.,^[30] sowie von Kim et al.^[31] durchgeführt. Nach diesen Untersuchungen besitzt 2-Allylphenol eine geschlossene Konformation mit einer signifikanten Stabilisierung durch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung der Allyl-Gruppe und der Hydroxy-Gruppe. 2-Allylphenol photoisomerisiert zu cyclischen Ethern,^[32-35] und diese Reaktionen verlaufen vermutlich über einen intramolekularen Protonentransfer zwischen der Hydroxy-Gruppe und der Doppelbindung der Allyl-Gruppe.

Quantenchemische Rechnungen bieten eine reiche Quelle zusätzlicher Information über Wasserstoffbrücken.^[36-39] Durch die Hartree-Fock-Methode mit dem Basissatz 6-31G** und durch GC-FTIR Spektroskopie wurde von Bosch-MontalvÀ et al.^[40] die OH--- π -Wasserstoffbrücken in 2-Allylphenol untersucht. Sie fanden, dass die geschlossene Konformation um 21 kJ mol⁻¹ stabiler ist als die offene. In der Gasphase wurde die Rotverschiebung in Höhe von 60 cm⁻¹ festgestellt. Korth et al.^[41] haben mittels der DFT-Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31G (d,p) intramolekulare Wasserstoffbrücken in 2-substituierten Phenolen untersucht.

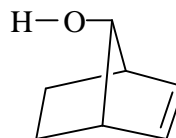
Konformationsanalyse an 3-But-2-ol wurde von Shishkov et al.^[42] mittels DFT-Methode und IR-Spektroskopie durchgeführt. Sie fanden, dass 3-But-2-ol eine geschlossene Konformation mit OH--- π -Wasserstoffbrücke besitzt. Takahashi et al.^[43] haben mit Hilfe von ab initio Quantenchemieberechnungen die Konformere von 1-Alkyl-2-phenylpropan-1-ol untersucht. Die drei stabile Konformere mit OH--- π , CH--- π und CH---O-Wechselwirkungen wurden festgestellt.

Intramolekulare Wasserstoffbrücken wurden in der Gasphase eingehend durch Photoelektronenspektroskopie untersucht. Brown konnte als erster OH--- π -Wasserstoffbrücken in syn-7-Norbornenol und ähnlichen Verbindungen mit einem starren Molekülgerüst durch Photoelektronenspektroskopie nachweisen.^[44, 45] In der genannten Substanz zeigt die π (C=C)-Ionisation einen um ca. 0.2 eV höheren Wert als im anti-Isomer. Dieser Energieunterschied wird auf die Stabilisierung der π -Bindung in der Wasserstoffbrücke zurückgeführt. Andererseits bewirkt die

Wasserstoffbrücke eine Destabilisierung der $n_{\pi}(\text{O})$ -Ionisation um ca. 0.3 eV. Brown wies darauf hin, dass die Änderung der IP s durch die elektrostatische Wechselwirkung verursacht wird, gegenüber denen Orbitalwechselwirkungen wie $\sigma^*(\text{OH})/p(\text{C}=\text{C})$ oder $n(\text{O})/p(\text{C}=\text{C})$ vernachlässigt werden können.^[45]



***syn*-7-Norbornenol**



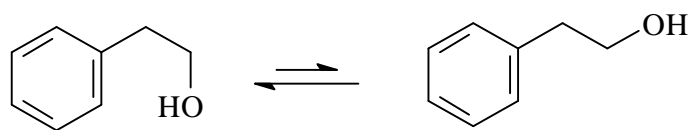
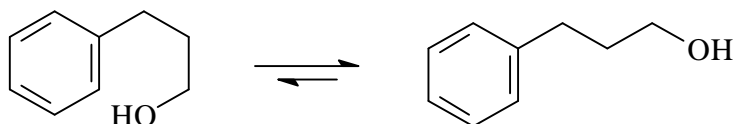
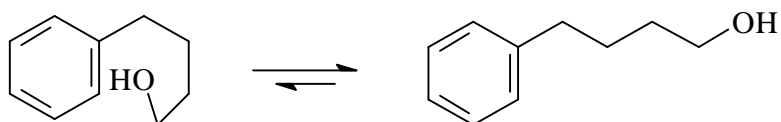
***anti*-7-Norbornenol**

Brown^[46] und Leavell et al.^[47] fanden bei Aminoalkoholen wie z. B. 2-Aminoethanol und 3-Aminopropanol, dass das Ionisationspotential (IP) des Elektronenpaar-Donors Temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur abnimmt. Die IP s dieser Verbindungen sind deutlich größer als die entsprechenden Werte analoger Verbindungen ohne Wasserstoffbrücke.

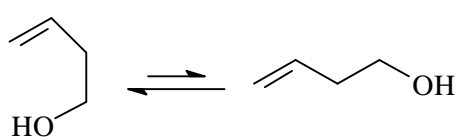
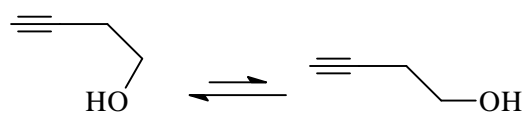
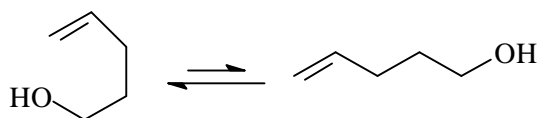
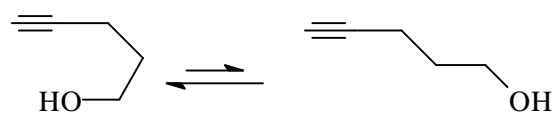
Die elektronische Struktur verschiedener Verbindungen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken wie o-Hydroxyazobenzole,^[48] 8-Hydroxychinolin und 8-Hydroxyquinolin-N-Oxid^[49] sowie 2-Hydroxynaphthochinon^[50] wurde von Millefiori et al. untersucht. Es wurde gefunden, dass intramolekulare Wasserstoffbrücken die n -Orbitale der Atome in den Brücken stabilisieren. Die Temperaturabhängigkeit der Keto-Enol-Tautomerie von 1,3-Diketonen wie Pentan-2,4-dion wurde durch Photoelektronenspektroskope untersucht.^[51]

Wieczorek et al.^[52] untersuchten den Einfluss intramolekularer H-Brücken auf die PE-Spektren von Aminoxyden. Sie fanden, dass im Spektrum von β -Hydroxyethyldimethylamin-N-oxid die entarteten N-Oxid-Orbitale um 0.49 eV zu höherem IP verschoben werden, bezogen auf das analoge System ohne H-Brücke. Das IP der Hydroxy-Gruppe wird um mehr als 0.60 eV erniedrigt.

Rademacher et al.^[53] haben die Frage nach der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken an einer Reihe ungesättigter Alkohole durch PES untersucht. Im Gegensatz zu den oben genannten Arbeiten von Brown^[44, 45] weisen 2-Allylphenol und 2-Phenyethanol konformativ bewegliche Strukturen auf, so dass neben verbrückten auch offene Formen möglich sind. 2-Phenylethanol besitzt eine ungewöhnlich niedrige $n_{\pi}(\text{O})$ -Ionisation, die eine Wasserstoffbrücke zwischen der OH-Gruppe und dem π -Elektronensystem des Phenylrings anzeigt. Die höheren Homologen 3-Phenylpropanol und 4-Phenylbutanol bevorzugen offene Konformationen ohne Wasserstoffbrücke.

**2-Phenylethanol****3-Phenylpropanol****4-Phenylbutanol**

Die PE-Spektren von Alkenolen wie But-3-en-1-ol und Pent-4-en-1-ol sowie von Alkinolen wie But-3-yn-1-ol und Pent-4-yn-1-ol lassen sich mit Wasserstoff-verbrückten Konformeren erklären, allerdings ohne dass diese direkt nachgewiesen werden können.

**But-3-en-1-ol****But-3-yn-1-ol****Pent-4-en-1-ol****Pent-4-yn-1-ol**

Aus den bisherigen Untersuchungen wird deutlich, dass offenkettige Verbindungen nur bei einer bestimmten Kettenlänge eine intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke ausbilden, da die

Kette in den verbrückten Formen mehrere energetisch ungünstige synclinale Konformationen einnehmen muss, die ab einer gewissen Anzahl nicht mehr durch die Wasserstoffbrücke kompensiert werden. Außerdem wirken entropische Effekte der geschlossenen Form entgegen, da Freiheitsgrade der inneren Rotation aufgehoben werden.

Nakatsu et al.^[54] haben die Kristallen von 4-Nitro-2,6-diphenylphenol mittels Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektroskopie untersucht. Dabei fanden Sie erstmals eine gegabelte OH--- π -Wasserstoffbrücke, die einerseits intramolekular und andererseits intermolekular ausgebildet wird.

Soultanly et al.^[55] fanden mittels Röntgenstrukturanalyse die intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke in Kristallen von 1,1-Diphenylpropanol. Überraschenderweise wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen, dass durch die Verdünnung in Tetrachlormethan die intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke verschwindet.

Jede Aminosäure enthält einen potenziellen H-Brücken-Donor, und etliche verfügen sogar über zusätzliche Donorzentren in ihren Seitenketten, wodurch NH--- π -Wasserstoffbrücken statistisch wahrscheinlich werden. Eines der ersten Beispiele einer NH--- π -Wasserstoffbrücke wurde von Perutz et al.^[56] in einer röntgenkristallographischen Studie der Wechselwirkung von Hämoglobin mit dem Wirkstoff Bezafibrat beobachtet. In diesem Komplex zeigt eine NH-Gruppe einer Asparagin-Seitenkette in die Mitte des *p*-Chlorbenzamid-Ringes des Wirkstoffs.

Ein seltenes Beispiel für eine OH--- π -Wasserstoffbrücke in Proteinen liefert der Komplex des Enzyms Glutathiontransferase mit Glutathion, bei dem die Seitenkette von Thr 13 auf die aromatische Fläche von Tyr 6 gerichtet ist.^[57] Diese Wechselwirkung senkt den pKs-Wert der Tyr-OH-Gruppe, erhöht ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrücken mit der HS-Gruppe von Glutathion zu bilden und beeinflusst dadurch ihre Reaktivität.^[58]

Ein anderes Beispiel für NH--- π -Wasserstoffbrücken in einem supramolekularen Komplex wurde von Cloninger und Whitlock vorgestellt,^[59] die den Komplex eines Serotonin-Mimetikums (Methyl-5-hydroxy-3-indolcarboxylat) mit einem makrobicyclischen Cyclophanrezeptor untersuchten. Die durch die Komplexbildung ausgelöste starke Tieffeldverschiebung des Gast-NH-Protons im ¹H-NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 5.46$ ppm) untermauert die vorgeschlagene T-förmige N-H--- π -Wechselwirkungsgeometrie.

3 Problemstellung

Für unsubstituiertes 2-Allylphenol (**1**) konnte durch Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase ein Konformerengleichgewicht nachgewiesen werden.^[53] Unsubstituiertes 2-Allylphenol weist konformative Beweglichkeit auf, so dass neben der verbrückten auch offene Formen nachgewiesen wurden. 2-Allylphenol (**1**) bildet ein Konformerengemisch aus der verbrückten Form **1a** und der offenen Form **1b** im Verhältnis von etwa 2:1. Das Mengenverhältnis der Konformere und damit ihre relative Stabilität lässt sich aus den Intensitäten der Ionisationsbanden abschätzen. Eine intensive Ionisationsbande (10.01 eV) wird der ethylenischen C=C-Doppelbindung in der geschlossenen Konformation und eine schwache Bande (9.72 eV) in der offenen Konformation zugeordnet (Abb. 3.1). Das letztere *IP* gleicht demjenigen des Allylbenzols.^[60]

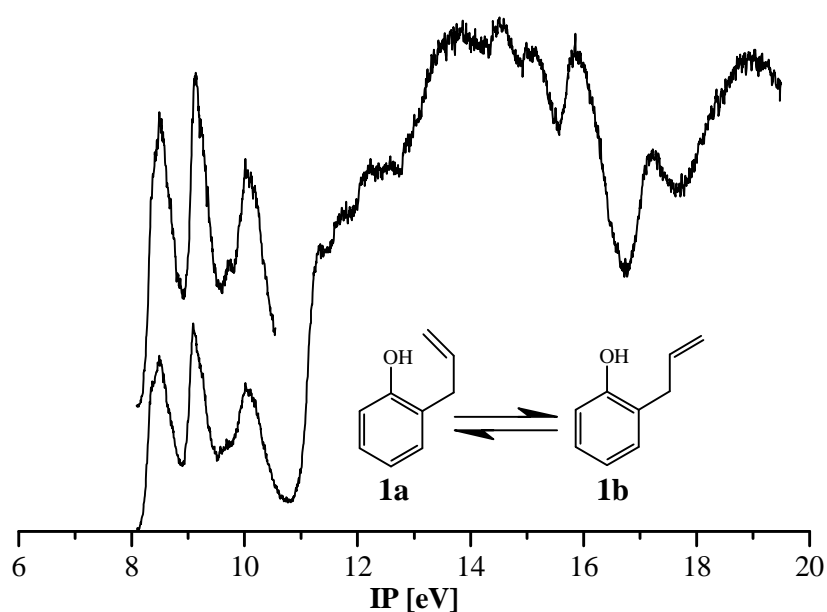


Abb. 3.1: Photoelektronenspektrum von 2-Allylphenol.

Die Eigenschaften von 2-Allylphenol können durch Substituenten in verschiedenen Positionen vielfältig variiert werden. Es ist zu erwarten, dass die Substituenten die Konformationseigenschaften beeinflussen. Dabei sind elektronische und sterische Effekte zu unterscheiden. Substituenten in 4-Stellung würden überwiegend elektronisch wirken, andererseits würden Substituenten in 2-, α -, β - und γ -Position sowohl einen sterischen als auch elektronischen Effekt ausüben. Darüber hinaus kann

die Hydroxy-Gruppe durch einen anderen H-Donor wie eine Amino-Gruppe ersetzt werden, die Untersuchung also auf 2-Allylanilin ausgedehnt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen substituierte 2-Allylphenole durch experimentelle und theoretische Methoden hinsichtlich des Vorliegens von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken untersucht werden. Dabei kommt zur Charakterisierung der intramolekularen Wechselwirkungen der Photoelektronenspektroskopie besondere Bedeutung zu. He(I)-Photoelektronenspektren sollen für geeignete Verbindungen aufgenommen und mithilfe quantenchemischer Rechenmethoden interpretiert werden. Aus der relativen Intensität der Ionisationsbanden für die verbrückte und die offenkettige Konformation kann die Stärke der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke ermittelt werden.

Neben den Untersuchungen in der Gasphase sollen insbesondere kristalline Proben durch Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Für den festen Zustand sind bevorzugt intermolekulare Wechselwirkungen zu erwarten. Dabei kommt den O-H---O-Brücken, also der Assoziation der Moleküle über die phenolischen OH-Gruppe, aus energetischen Gründen die größte Bedeutung zu. Daneben sind allerdings auch OH--- π (Ph)- und OH--- π (C=C)-Brücken zu erwarten, also Wechselwirkungen zwischen OH-Gruppen und den π -Elektronen des Aromaten und der CC-Doppelbindung.

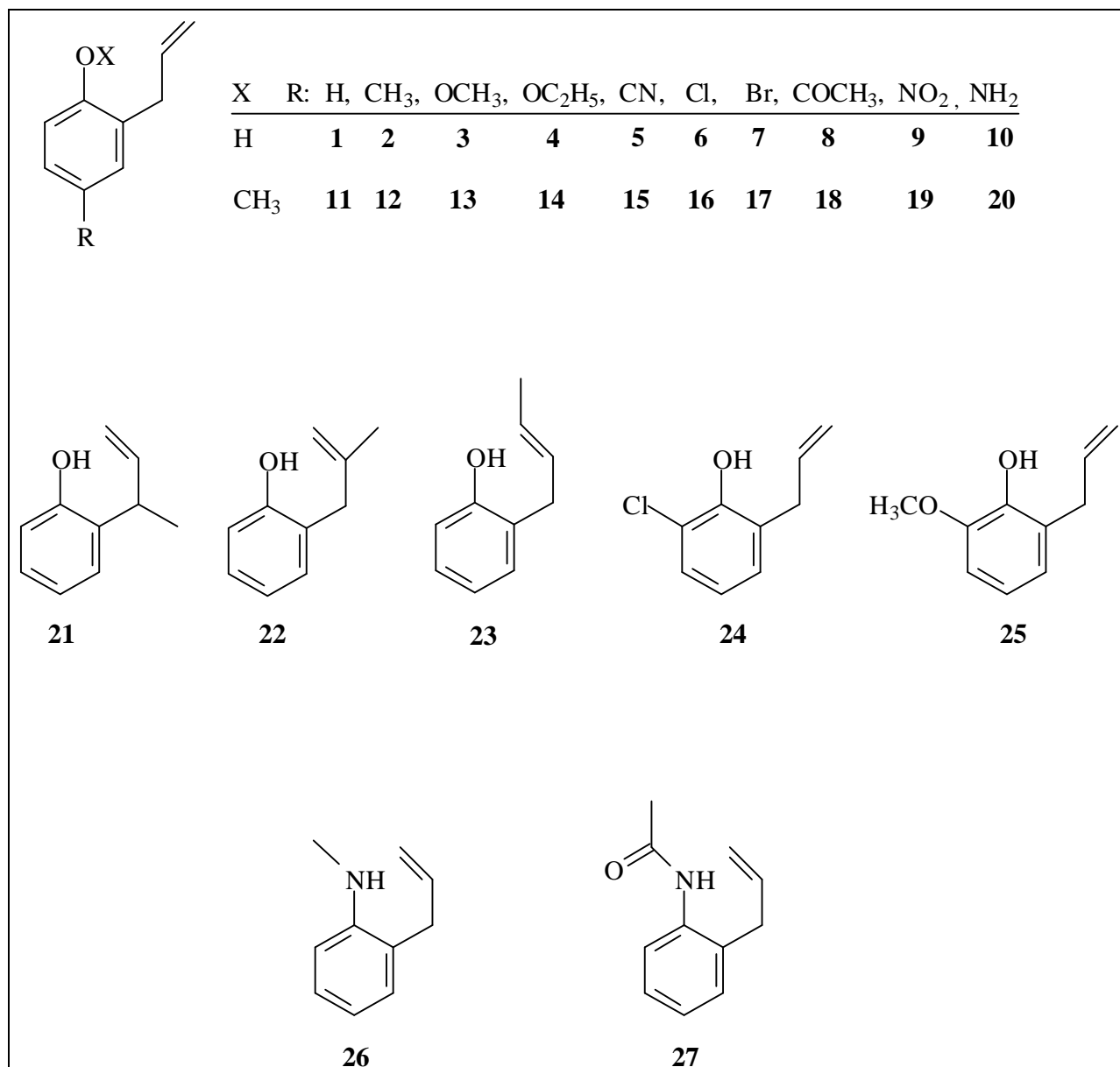
Mithilfe verschiedener theoretischer Methoden wie Kraftfeldrechnungen, quantenchemischen semiempirischen und ab-initio-Methoden sowie Dichtefunktionalmethoden mit unterschiedlichen Basissätzen werden die Struktur und die Energie der Konformer berechnet und die Ergebnisse mit den experimentellen Befunden verglichen. Zu weiteren Untersuchungen der Wasserstoffbrücken in substituierten 2-Allylphenolen soll die IR-Spektroskopie verwendet werden. Die IR-Daten können Auskunft darüber geben, in welchem Ausmaß inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken in substituierten 2-Allylphenolen auftreten.

Ein für das Verständnis von Wasserstoffbrücken wichtiger Aspekt ist die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Acidität und Stärke der Brücke. Auch die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Stärke der Wasserstoffbrücke und Substituentenparametern wie s_p , lässt sich aufklären. Neben den substituierten 2-Allylphenolen sollen auch entsprechende Anisole synthetisiert und untersucht werden, um den Einfluss der Hydroxy-Gruppe auf das Konformationsverhalten sowie inter- und intramolekulare Wechselwirkungen auszuschalten.

Die substituierten 2-Allylphenole und deren entsprechende Anisole bieten ausgezeichnete Möglichkeiten zum Studium von OH--- π -Wasserstoffbrücken mit verschiedenen experimentellen

und theoretischen Methoden. Die eingehende strukturelle und energetische Charakterisierung von OH--- π -Wasserstoffbrücken sowie die Bestimmung von Einflussparametern sind das Hauptziel dieser Arbeit. In Schema 3.1 sind die ausgewählten Verbindungen dargestellt.

Schema 3.1: Übersicht über die ausgewählten Verbindungen.



4 Verwendete Methoden

4.1 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird eine gasförmige Substanzprobe mit monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge bestrahlt.^[61-63] Je nach verwendeter Strahlungsquelle unterscheidet man zwischen XPS (Röntgenstrahlung) und UV-PES (UV-Strahlung). Die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie stellt der photoelektronische Effekt^[64] dar, bei dem ein Molekül M durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht unter Emission eines Photoelektrons zu seinem Radikalkation $M^{\bullet+}$ ionisiert wird.



Die Energie des Photons wird hierbei in die Ionisierungsenergie des Moleküls und die kinetische Energie des abgelösten Elektrons E_{kin} (e^-) umgesetzt.

$$h\nu = IP(M) + E_{kin}(e^-)$$

Wegen des großen Massenunterschiedes von Molekülen und Elektronen kann die Änderung der kinetischen Energie der entstandenen Molekülkationen im Vergleich mit den Molekülen vernachlässigt werden. Bei der UV-PES wird meist eine Heliumentladungslampe mit einer Energie von 21.21 eV ($\lambda = 58.46$ nm, He(I)) verwendet, womit Ionisationspotenziale bis zu dieser maximalen Energie gemessen werden können.

Gleichzeitig mit der Ionisation werden Molekülschwingungen angeregt, wodurch eine Schwingungsfeinstruktur der Ionisationsbande hervorgerufen wird. Die Ionisation erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand des Moleküls in verschiedene Schwingungszustände des Radikalkations. Gemäß dem Frank-Condon-Prinzip^[65] hat dabei der vertikale Übergang die größte Wahrscheinlichkeit, d.h. der Übergang vom Schwingungszustand des Moleküls zum n-ten Schwingungsgrundzustand des Radikalkations. Da der Übergang sehr schnell erfolgt, wird dabei die Geometrie des Moleküls nicht verändert. Man bezeichnet das dazugehörige Ionisationspotential als vertikales Ionisationspotential IP_v , dies entspricht auch dem Maximum der Ionisationsbande. Die Ionisation in den Schwingungsgrundzustand des Radikalkations, das ist der Übergang mit der geringsten Energie, wird als adiabatischer Übergang bezeichnet. Nach dem Koopmans-Theorem^[66]

lassen sich die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale mit den negativen Orbitalenergien, die aus SCF-Rechnungen erhalten werden, gleichsetzen.

$$\text{Koopmans-Theorem: } IP_v = -\epsilon^{SCF}$$

Mit dem zur Verfügung stehenden PE-Spektrometer UPG 200 der Firma LEYBOLD-HERAEUS können PE-Spektren im Bereich von 6.0 bis 21.0 eV aufgenommen werden. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 4.1.^[67]

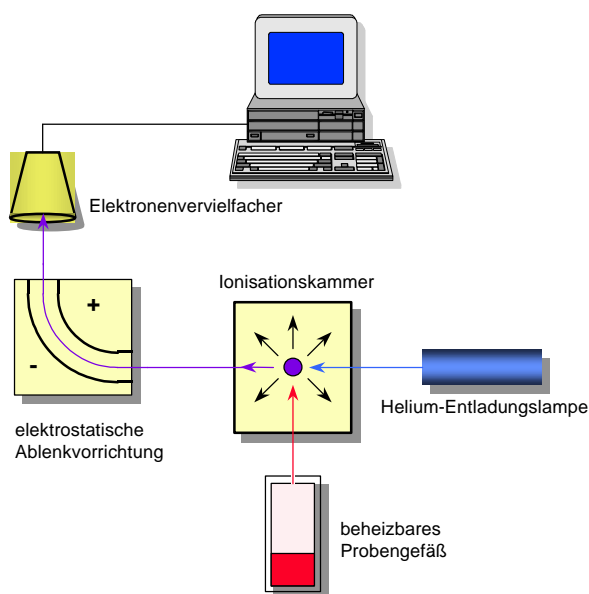


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des PE-Spektrometers

Aus der Form und der Feinstruktur der Ionisationsbanden, sowie mithilfe von SCF-MO-Rechnungen, lassen sich den Ionisationspotentialen Molekülorbitale zuordnen. Das erste vertikale Ionisationspotential IP_v eines Moleküls lässt sich auch aus der Energiedifferenz zwischen dem IP_v Molekül und dem entsprechenden Radikalkation bei gleicher Geometrie berechnen. Die Differenz zwischen dem so berechneten ersten vertikalen IP und der HOMO-Orbitalenergie ($-\epsilon^{SCF}$) aus einer SCF-Rechnung kann als Korrekturterm für höhere IP s nach dem Koopmans-Theorem benutzt werden.

Mittels der PE-spektroskopie lassen sich auch Strukturen, elektronische Eigenschaften und Konformationen von Molekülen bestimmen. Durch Wasserstoffbrücken werden die elektronischen

Strukturen der beteiligten Moleküle stark beeinflusst, so dass sich die PE-spektroskopie ebenfalls sehr gut zur Beobachtung von Wasserstoffbrücken eignet.^[44-47, 68]

4.2 IR-Spektroskopie

In vielen Fällen konnte nachgewiesen werden, dass die Konformation einer Verbindung oder die Lage eines Konformerengleichgewichts vom Aggregationszustand abhängt.^[10, 29] Dieses Phänomen kann mithilfe der IR-Spektroskopie untersucht werden, denn Schwingungsübergänge erfolgen im Vergleich mit der Lebensdauer eines Konformeren praktisch momentan, und im Spektrum erscheinen die Absorptionsbanden der verschiedenen Konformere, die sich auch separat zuordnen lassen.

Die Bildung einer Wasserstoffbrücke beeinflusst die Eigenschwingungsmoden der beteiligten Moleküle auf vielfältige Weise.^[69] Die Frequenz der X–H-Streckschwingung des Donors, ν_{X-H} , ist leicht zu identifizieren und reagiert meist sehr empfindlich auf die Bildung einer Wasserstoffbrücke (Rotverschiebung der Absorptionsbande), weshalb sie gerne für die Untersuchung herangezogen wird. Die Stärke der Rotverschiebung hängt linear von der Stärke der Wasserstoffbrücke ab (Badger-Bauer-Beziehung).^[36, 70]

Weitere wichtige Eigenschaften von ν_{X-H} sind die Bandenbreite und die integrierte Bandenintensität $I(\nu_{X-H})$. Die Zunahme von $I(\nu_{X-H})$ wurde mit der Stärke von Wasserstoffbrücken korreliert, und der näherungsweise Zusammenhang $-\Delta H = 12.2 \Delta I(\nu_{X-H})^{1/2}$ wurde vorgeschlagen.^[71]

Die Bildung einer Wasserstoffbrücke führt zu einer Verbreiterung der Bande und zu einem starken Anstieg von $I(\nu_{X-H})$, und dies wird oft als ein verlässlicherer Indikator für eine Wasserstoffbrücke angesehen als eine Rotverschiebung von ν_{X-H} . Bei C–H...O-Wasserstoffbrücken gibt es Fälle, in denen $\Delta \nu_{X-H}$ kaum gemessen werden kann, während ein Anstieg von $I(\nu_{X-H})$ klar zu beobachten ist.^[72]

Die Beobachtung einer H...A-Streckschwingung ist der direkteste spektroskopische Indikator für die Bildung einer Wasserstoffbrücke. Für die meisten Wasserstoffbrücken liegt diese Bande allerdings im fernen IR-Bereich. Oft kann ein direkter Effekt der Bildung einer Wasserstoffbrücke auch auf der Akzeptorseite beobachtet werden. In X–H...O=C-Wasserstoffbrücken wird beispielsweise die O=C-Bindung geschwächt, sodass die Frequenz ihrer Streckschwingung sinkt.

Eine Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken kann man mithilfe der IR-Spektroskopie unter Verwendung von Verdünnungsversuchen erreichen.

Intramolekulare Wasserstoffbrücken werden dadurch nicht angegriffen, und die Absorptionsbande bleibt deshalb unbeeinflusst, während intermolekulare Wasserstoffbrücken dagegen mit steigender Verdünnung gebrochen werden, die Absorptionsbande der betreffenden Brückenbindung nimmt ab, während gleichzeitig die Intensität der intramolekularen OH-Valenzschwingung zunimmt, bzw. neu in Erscheinung tritt.

4.3 ^1H -NMR-Spektroskopie

In den meisten Wasserstoffbrücken sind verschiedene Kerne einer Beobachtung durch NMR-spektroskopische Methoden zugänglich. Insbesondere das Proton ist mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrücke immer weniger abgeschirmt. Die Elektronendichte an Protonen, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, ist erniedrigt, und dadurch sind die NMR-Signale tieffeldverschoben. Chemische Verschiebungen von X und A, X/H- und H/A-Kopplungskonstanten und Unterschiede zwischen ^1H - und ^2H -Signalen in H/D-Austauschexperimenten enthalten weitere wichtige Information über X–H---A Wasserstoffbrücken. ^[69, 73, 74]

Der größte Nachteil der ^1H -NMR-Spektroskopie besteht darin, dass (im Bereich schnellen Austausches) keine der Messgrößen in direkter Beziehung zur Monomerkonzentration steht. Darum wurden bei den meisten Studien zu Wasserstoffbrücken die ^1H -NMR-Verschiebungen als Funktion der Konzentration verfolgt. Eine Regressionsanalyse der Rohdaten liefert indirekte Information über die Stärke der Wasserstoffbrücke. Zu den verschiedenen anderen Ansätzen, mit denen das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke nachgewiesen werden kann, gehören z. B. die Messungen von Wasserstoff-Austauschgeschwindigkeiten EXSY (exchange spectrometry), von ^2H -Quadrupol-Aufspaltungen und von $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopenverschiebungen. ^[75] 2D-NMR-Techniken, wie NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy), COSY (Correlated Spectroscopy), TOCSY (Total Correlation Spectroscopy) haben die Charakterisierung H-verbrückter Assoziate, die nahezu so groß wie biologische Assoziate sind, wesentlich erleichtert. ^[76-78]

4.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse (RSA) ^[79, 80] stellt neben der Neutronen- und Elektronenbeugung eine wichtige Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen dar.

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\lambda = 50 - 230 \text{ pm}$) und die Gitterkonstanten von Kristallen in der gleichen Größenordnung liegen, können Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Dieser Vorgang, bei dem die Strahlung ohne Änderung der Wellenlänge am Kristallgitter durch

Interferenz zu zahlreichen Reflexen abgelenkt wird, wurde 1912 von M. v. Laue entdeckt und bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse.

Bei der Röntgenstrukturanalyse wird harte, monochromatische Röntgenstrahlung, z. B. die $K\alpha$ -Linie von Kupfer oder Molybdän zur Messung verwendet. Die Strahlung wird dabei ohne Veränderung ihrer Wellenlänge am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen Reflexen abgelenkt. Bestrahlt man einen Einkristall mit Röntgenstrahlung, so tritt Interferenz nur dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen zwei Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Dieser Umstand wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben.^[81]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Hierbei beschreibt d_{hkl} die Millerschen Indices, n die Ordnung des gebeugten Strahls, λ die Wellenlänge der Strahlung und θ den Einfallswinkel zur Netzebene. Eine detaillierte Analyse der Intensitäten der gestreuten Wellen geht auf Laue zurück und führt auf Streuamplituden, die eine periodische Anordnung der lokalen Elektronenkonzentration um die Atome des untersuchten Kristalls berücksichtigt. In einem einfachen Bild fällt eine elektromagnetische Welle auf ein Kristallgitter aus regelmäßig angeordneten Atomen. Dadurch werden die Elektronenhüllen zu Schwingungen angeregt und stellen somit Zentren von Sekundärwellen dar. Wegen ihrer festen Phasenbeziehung zur einfallenden Welle interferieren die Sekundärwellen miteinander und führen bei konstruktiver Interferenz zu den beobachteten Beugungsmaxima.

Die Röntgenstrukturanalyse ist bei kristallinen Verbindungen die wichtigste Methode zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken, da sie die Geometrie einer X-H...A Wasserstoffbrücke wiedergibt.^[14] Allerdings wird die Lage des H-Atoms nicht exakt erfasst. Dazu wäre eine Strukturanalyse mithilfe der Neutronenbeugung vorteilhaft.

5 Theoretische Methoden

5.1 Einführung

Eine exakte Lösung zu mathematischen Beschreibungen von chemischen Systemen ist nur für Eielektronensysteme möglich. D. h. für quasi alle theoretischen Untersuchungen müssen Theorien herangezogen werden, die nur eine näherungsweise Lösung erlauben. Zur Berechnungen von Molekülen lassen sich zwei grundsätzlich verschiedene Vorgehensweisen unterscheiden: die molekülmechanischen und in quantentheoretischen Methoden.

Molekülmechanische Methoden,^[82, 83] auch Kraftfeld-Methoden genannt, bedienen sich dabei der Gesetze der klassischen Physik. Alle anderen Methoden basieren auf der Quantenmechanik und ermitteln die Energie eines betrachteten Systems und die damit verbundenen Eigenschaften über eine Lösung der *Schrödinger-Gleichung*.^[84]

$$HY=EY$$

Die Lösung dieser Gleichung ist allerdings, mit Ausnahme sehr kleiner Systeme, zu aufwendig. Daher werden bei den quantenchemischen Methoden^[85-87] unterschiedliche mathematische Näherungen genutzt, nach denen sie in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Eine große Klasse stellen die weit verbreiteten *semiempirischen* Methoden dar. Diese nutzen einen aus experimentellen Daten gewonnenen Parametersatz, um eine angenäherte Form der *Schrödinger-Gleichung* zu lösen. *Ab initio*-Methoden verwenden dagegen keinerlei empirische Datenmaterialien. Alle Berechnungen basieren auf der Quantenmechanik und nutzen darüber hinaus nur Naturkonstanten wie Lichtgeschwindigkeit, Massen und Ladungen der verwendeten Nuklide und des Elektrons sowie das Plancksche Wirkungsquantum. *Ab initio*-Methoden sind in der Lage, für eine Vielzahl von Systemen hochwertige Vorhersagen zu liefern und sind völlig unabhängig von empirischem Datenmaterial. Allerdings sind diese Methoden entsprechend rechnerisch aufwendig und daher nicht für alle Systeme praktikabel. *Semiempirische* Methoden stellen demnach einen Kompromiss zwischen rechnerischem Aufwand und der Qualität der erhaltenen Ergebnisse dar.

In neuerer Zeit hat sich eine weitere Klasse quantenchemischer Verfahren, die Dichtefunktional-theoretischen Methoden,^[88, 89] etabliert. Diese Methoden sind sehr attraktiv, da sie von vornherein explizit Effekte der Elektronenkorrelation mit berücksichtigen.

5.2 Molekülmechanische Methoden

Kraftfeld-Methoden gehen von einer rein klassischen Beschreibung aus. Anstatt miteinander wechselwirkende Kerne und Elektronen zu beschreiben, geht man von der Vorstellung aus, dass ein Molekül aus miteinander verbundenen Atomen besteht und dass sich die Molekülgeometrie aus Bindungsabständen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln (interne Koordinaten) ergibt. Die Gesamtenergie ergibt sich als die Summe aller relevanten Beiträge und entspricht der "Spannungsenergie" relativ zu einer idealen Struktur. Sie darf also direkt nur für Konformere verglichen werden. Um verschiedene Isomere beurteilen zu können, kann man die Energieskala mit Bindungs- und Gruppen-Inkrementen auf Bildungsenthalpien umrechnen.

Die gesamte Energie ergibt sich bei der Molekülmechanik aus der Summe über alle Bindungsabstandsterme ($E^{stretch}$), Bindungswinkelsterme (E^{bend}), Diederwinkelsterme ($E^{torsion}$), aus allen Wechselwirkungstermen für nicht gebundene Atome ($E^{nonbondend}$) und den elektrostatischen Wechselwirkungen ($E^{electrostatic}$):

$$E^{tot} = S_i E_i^{stretch} + S_i E_i^{bend} + S_{i<j} E_{ij}^{torsion} + S_i E_i^{n.b.} + S_{i<j} E_{ij}^{electrostatic}$$

Die einzelnen Energien werden jeweils durch die Anwendung empirisch ermittelter Parameter bestimmt, wie hier am Beispiel der Bindungslänge gezeigt werden soll. Dabei wird die Bindung wie eine elastische Spiralfeder behandelt.

$$E_i^{stretch}(r_i) = 1/2 k_i^{stretch} (r_i - r_i^{equi})^2$$

r_i^{equi} ist hier die idealisierte Bindungslänge, die entweder aus anspruchsvollen *ab initio*-Rechnungen oder aus experimentellen Daten stammt. $k_i^{stretch}$ ist der empirisch bestimmte Parameter "Kraftkonstante". Ein genereller Nachteil von Kraftfeldmethoden ist die Notwendigkeit, viele Parameter angepasst werden müssen, und dass keine Bindungsbrüche untersucht werden können. Klarer Vorteil ist dagegen der mit quantenmechanischen Methoden verglichen viel geringere Rechenaufwand, der Anwendungen auf Systeme mit 10.000en von Atomen erlaubt.

5.3 Quantenmechanische Methoden

Durch verschiedene Näherungen (Born-Oppenheimer-Näherung etc.) zur Lösung der Schrödinger-Gleichung gelangt man zu den so genannten Hartree-Fock-Gleichungen.^[90, 91]

$$\mathbf{F}_i \mathbf{f}_i = \mathbf{e}_i \mathbf{f}_i$$

Während der Hamilton-Operator H in der Schrödinger-Gleichung die kinetische und potentielle Energie des durch eine Wellenfunktion \mathbf{Y} beschriebenen (Gesamt-)Systems enthält, beschreibt der Fock-Operator F die kinetische Energie, die Kern-Anziehung und die Elektronen-Abstoßung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen und liefert als Lösungen Orbitalenergien \mathbf{e}_i und Ein-Elektronen-Wellenfunktionen \mathbf{f}_i . Letztere werden auch kanonische Molekülorbitale (MOs) genannt. Da sie das mittlere elektrostatische Potenzial der Elektronen bestimmen, das in den Fock-Operator einfließt, muss man auf eine iterative Lösung zurückgreifen. D. h. ausgehend von einem ersten Fock-Operator mit beliebigem elektrostatischem Potenzial, bestimmt man MOs und daraus einen neuen Fock-Operator, der neue MOs liefert usw., bis sich ein selbst-konsistentes Feld (SCF = self consistent field) ergibt, F sowie \mathbf{e}_i und \mathbf{f}_i sich also nicht mehr ändern.

Für die Berechnung von Molekülorbitalen sowie die Simulation einer chemischen Reaktion, bei der Bindungen gebrochen und neu gebildet werden, ist der Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik nötig. Die wohl gebräuchlichste Beschreibung der chemischen Bindung ist die Molekülorbitaltheorie.^[92] Die Elektronen werden als Wellenfunktion dargestellt, wobei die Molekülorbitale aus der Kombination der Atomorbitale resultieren (*LCAO*-Näherung). Da die Wellenfunktion nach der Schrödinger-Gleichung nur für sehr kleine Systeme (z.B. H_2^+) direkt berechnet werden kann, wird zur Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen das SCF-Verfahren angewendet. Ausgehend von einer Abschätzung der Elektronenverteilung, zum Beispiel über eine einfache Hückelrechnung, wird das Potenzial für jedes einzelne Elektron in Abhängigkeit von den restlichen Elektronen berechnet. Die so erhaltene neue Elektronenverteilung bildet den Ausgangspunkt für den nächsten Optimierungszyklus. Die Iteration wird so lange weitergeführt, bis sich die Orbitale innerhalb einer vorgegebenen Genauigkeit nicht mehr ändern. Man spricht dann von der Selbstkonsistenz der Wellenfunktion.

Das Ziel der semiempirischen Methoden ist eine möglichst hohe Qualität der Rechnung bei einem möglichst geringen Rechenaufwand. Durch mehrere Näherungen und Beschränkungen wird diesem Umstand entsprochen. Der dadurch entstehenden Ungenauigkeit der Berechnung wird durch eine empirische Parametrisierung entgegengewirkt. Die Qualität der Berechnung ist damit von den gemachten Näherungen und Parametrisierungen abhängig.

In dieser Arbeit wurde als *semiempirische* Methode der PM3-Ansatz verwendet.^[93, 94] Er basiert auf der MNDO-Methode (Modified Neglect of Differential Overlap). Die wohl bekanntesten Vertreter der MNDO-Methode sind AM1 (Austin Model 1)^[95] und PM3 (Parametric Method 3). Während bei diesen Methoden die Elektronen-Wellenfunktion ausschließlich aus der Kombination von s- und p-Atomorbitalen entstehen, werden in letzter Zeit verstärkt Verfahren entwickelt, die auch d-Orbitale in die Rechnung einbeziehen. Grundlage des MNDO-Modells ist die Zero-Differential-Overlap Näherung (ZDO).

In *ab initio* (lat.: "von Anfang an")-Methoden finden lediglich Naturkonstanten, keine experimentellen Daten Eingang. Die zentrale *ab initio*-Theorie ist die Hartree-Fock (HF) Theorie (ein SCF Verfahren). Ausgehend davon kann man weitere Vereinfachungen einführen, um mit möglichst wenig Rechenaufwand gute Ergebnisse zu erhalten. Alternativ kann man versuchen, die Unzulänglichkeiten der Hartree-Fock-Methode zu überwinden, was aber mit zusätzlichem Rechenaufwand verbunden ist. Da die Elektronen nach dem Hartree-Fock-Ansatz nur das gemittelte elektrostatische Potenzial "spüren", sind ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten völlig unabhängig voneinander. Tatsächlich ist die Bewegung der Elektronen aber korreliert, d.h. sie "gehen sich aus dem Weg". Der damit zusammenhängende Fehler der Hartree-Fock-Methode wird definitionsgemäß Korrelationsenergie genannt. Sie wird näherungsweise in so genannten post-HF-Methoden berechnet.

Ein Nachteil dieser *ab initio*-Vorgehensweise ist, dass die n-Elektronen-Wellenfunktionen in der Schrödinger-Gleichung mit zunehmendem n sehr kompliziert werden und damit lange Rechenzeit erfordern ($\sim n^4$). Als Ausweg wählt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einen anderen Ansatz, wobei die Elektronen-Wellenfunktion durch die Elektronendichte ersetzt wird. Diese Betrachtungsweise liefert vor allem bei elektronenreichen Verbindungen gute Ergebnisse und hält dabei die Rechenzeit in akzeptablen Grenzen.

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie ist die Berechnung der elektronischen Energie E (und anderer Eigenschaften) von Molekülen als Funktional der Elektronendichte. Diese gibt an, wie wahrscheinlich es ist, an einem bestimmten Punkt im Raum ein Elektron anzutreffen. Sie hängt also

nur von den drei Raumrichtungen ab und ist damit eine wesentlich einfacher zu behandelnde Größe als eine Wellenfunktion, die von allen Kern- und Elektronen-Koordinaten (Ort und Spin) abhängt. Moderne Anwendungen der DFT basieren auf den Theoremen von *Hohenberg, Kohn* und *Sham*.^[96, 97]

$$E_{KS}(\mathbf{r}) = E_{kin}(\mathbf{r}) + E_{ES}(\mathbf{r}) + E_{EXT}(\mathbf{r}) + E_{XC}(\mathbf{r})$$

E_{KS} ist die Gesamtenergie nach Kohn und Sham, E_{kin} beschreibt die kinetische Energie, E_{ES} ist elektrostatische Wechselwirkungsenergie, E_{EXT} beschreibt den Energiebeitrag externer Potentiale, E_{XC} ist so genannte Austausch- und Korrelationsenergie. Sie beschreibt die Austauschenergie aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und die dynamische Korrelation der Bewegung individueller Elektronen. Verschiedene Näherungsfunktionale kommen in Dichtefunktional-Methoden zur Anwendung. Diese Funktionale wird einer Dichtefunktional-Rechnung unterzogen und die so erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen Vorgaben verglichen. 1965 wurde als einfachste Näherung von Kohn und Sham die *Local Density Approximation* (LDA) eingeführt.^[97] Becke führte 1988 eine Gradient-Korrektur des LDA-Austausch-Funktional ein und kombinierte 1992 Austauschenergieanteile aus HF-Rechnungen mit denen aus DFT-Rechnungen.^[98, 99]

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

Dieses Hybrid-Funktional lieferte die Grundlagen für die dichtefunktionalen Hybrid- Methoden. Die Konstanten c_{HF} und c_{DFT} gewichten die jeweiligen Anteile. Ein entscheidender Vorteil von modernen DFT-Methoden ist, dass Rechnungen mit der Qualität von hochkorrelierten ab initio Methoden mit einem der HF-Methode vergleichbaren Rechenaufwand möglich sind.

Der in dieser Arbeit verwendete Hybrid-Ansatz ist die B3LYP Methode. In ihr wird die Korrelationsenergie durch eine Interpolationsformel nach *Vosko et al.*^[100] und einer Gradientenkorrektur^[101] dargestellt.

Eine Geometrieoptimierung ist der erste Schritt bei der rechnergestützten Molekülanalyse. Bei der Geometrieoptimierung wird im Allgemeinen versucht, ein Minimum auf der Potenzialfläche zu finden, um die Gleichgewichtsstrukturen molekularer Systeme vorherzusagen.

Ein Punkt auf der Potenzialfläche, an dem alle Kräfte gleich Null sind, wird stationärer Punkt genannt. Bei jeder erfolgreichen Optimierung wird ein stationärer Punkt gefunden. Im Allgemeinen wird bei der Geometrieoptimierung derjenige stationäre Punkt lokalisiert, der dem Ausgangspunkt geometrisch am nächsten liegt. Wenn man eine Minimierung durchführt und dabei die Struktur minimaler Energie sucht, können unterschiedliche Resultate auftreten: das globale Minimum, ein lokales Minimum oder ein Sattelpunkt. Zur Ermittlung der Eigenschaften eines stationären Punkts muss an der optimierten Geometrie eine Frequenzberechnung durchgeführt werden. Das Ergebnis dieser Berechnung besteht aus mehreren Komponenten: Frequenzen, Intensitäten, zugehörigen Normalmoden, Nullniveau der Struktur und diverse thermochemische Eigenschaften. Frequenzwerte, die kleiner als Null sind, werden imaginäre Frequenzen genannt. Aus der Anzahl der imaginären Frequenzen kann die Art des stationären Punkts, dem die molekulare Struktur entspricht, abgeleitet werden. Definitionsgemäß ist eine Struktur mit n imaginären Frequenzen ein Sattelpunkt n -ter Ordnung. Das Minimum hat daher keine imaginären Frequenzen, und eine normale Übergangsstruktur hat eine imaginäre Frequenz, da sie ein Sattelpunkt erster Ordnung ist.^[102]

6 Darstellung der Verbindungen

Die 4-substituierten 2-Allylphenole wurden jeweils in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Dafür wurden die 4-substituierten Phenole mit Allylbromid zu dem entsprechenden Allylphenolethern umgesetzt. Die Umsetzung von Allylphenolethern zu 4-substituierten 2-Allylphenolen folgte nach der Claisen-Umlagerung.^[103-106] Ausgehend von 4-substituierten 2-Allylphenolen wurden entsprechende Anisole synthetisiert.^[107-109]

6.1 Williamson-Ethersynthese

Das Phenolat-Ion liegt in einem unpolaren Lösungsmittel unsolvatisiert vor. Das macht es sehr nucleophil und dadurch reaktiv. Die Substitutionsreaktion kann in Folge sehr schnell ablaufen. Die Williamson-Ethersynthese folgt dem Mechanismus einer bimolekularen nucleophilen Substitution.

6.2 Claisen-Umlagerung

Durch das Erhitzen eines Allylphenylethers wurde von Ludwig Claisen 1912 erstmals ein *o*-Allylphenol erhalten.^[103] Bei der Claisen-Umlagerung kann man drei Arten unterscheiden: die Oxo-, die Thio- und die Aza-Claisen-Umlagerung. Des weiteren kann man noch zwischen der aliphatischen und der aromatischen Claisen-Umlagerung unterscheiden. Bei der aromatischen Umlagerung können als Edukt Allylphenylether und seine *o*-substituierten Derivate dienen. Benutzt man Allylphenylether, erhält man nach der Umlagerung *o*-Allylphenol, wobei es zu einer Inversion bei der Allylgruppierung kommt. Hat man als Edukt ein *o*-substituiertes Derivat, wird ein *p*-Allylphenolderivat gebildet. Dabei entsteht intermediär ein instabiles Cyclohexadienon-Derivat, welches sich durch eine zweite Umlagerung zum *p*-Allylphenol-Derivat stabilisiert. Bei dieser Form der Umlagerung kommt es zu einer zweifachen Invertierung.

Die Claisen-Umlagerung kann durch verschiedene theoretische Modelle erklärt werden. Nach von Woodward und Hoffmann^[110] wird sie als thermisch erlaubte [3,3]-sigmatrope suprafaciale Verschiebung mit quasi aromatischem Übergangszustand^[111] beschrieben. Durch Experimente mit ¹⁴C-markierten Allylphenylethern wurde die spezifische Ausrichtung der Allyleinheit bei der C-C-Knüpfung deutlich.^[112]

Der intramolekulare Verlauf kann durch das Fehlen jeglicher Kreuz-Produkte nachgewiesen werden.^[113, 114] Die Reaktion verläuft irreversibel und besitzt eine Kinetik 1. Ordnung.^[109, 115, 116]

7 PE-Spektren und Quantenchemische Berechnungen

In diesem Abschnitt sind PE-Spektren von 4-substituierten 2-Allylphenolen zusammen mit den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen dargestellt. Für die Berechnung der Geometrie sind das semiempirische PM3-Verfahren und die DFT-Methode B3LYP unter Verwendung eines triple-zeta Basissatzes (6-31+G**) benutzt worden. Um Aussagen über den Einfluss von Substituenten auf die intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke machen zu können, werden sowohl die zwei Konformeren der untersuchten Verbindungen als auch die entsprechenden Anisole diskutiert. Die zu den Tabellen gehörenden Spektren sind im Anhang abgebildet.

7.1 2-Allylphenol und 2-Allylanisol

2-Allylphenol (**1**) bildet ein Konformerengemisch aus der verbrückten Form **1a** und der offenen Form **1b**, wobei bei der verbrückten Form zwei stabile Konformere zu betrachten sind. Die Strukturen von **1a**, **1a*** und **1b** werden in Abbildung 7.1 veranschaulicht.

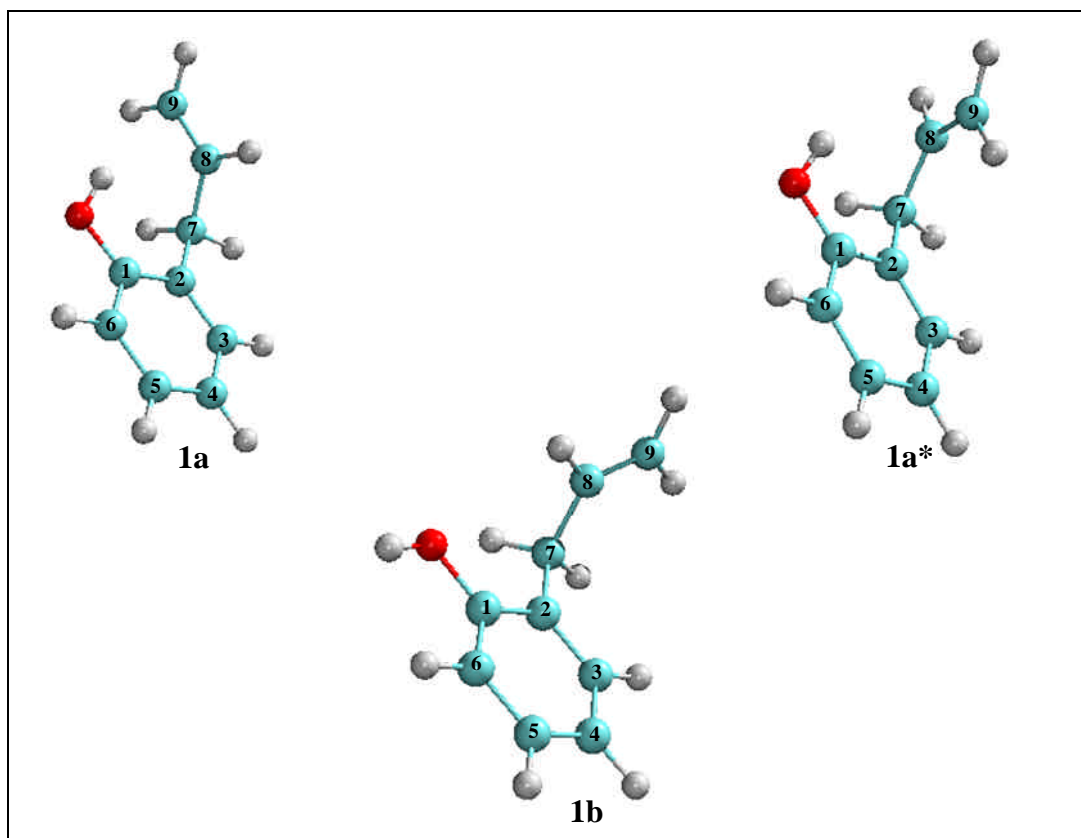


Abb. 7.1: Berechnete Strukturen der Konformere mit Atomnummerierung von 2-Allylphenol (nach B3LYP/6-31+G**)

Die Konformationseigenschaften von 2-Allyphenol (**1**) wurde mithilfe der PM3-Methode untersucht. Dabei wurde das Programm Spartan 5.0^[117] verwendet. Die acht energieniedrigsten Konformere wurden anschließend mithilfe der B3LYP-Methode untersucht. Dabei zeigte sich, dass einige der nach PM3 erhaltenen Strukturen keine Minima auf der Energiehyperfläche darstellten, und es resultierten **1a**, **1a*** und **1b** als die drei stabilsten Konformere von **1**. Tabelle 7.1 zeigt die absoluten Energien und ausgewählte Strukturparameter für **1a**, **1a*** und **1b**.

Tab. 7.1: Absolute Energie E_0 [au], relative Energie E_r [kJ mol⁻¹], Nullpunktsenergie E_z [au] und relative Energie inklusive Nullpunktsenergie E_{r-z} [kJ mol⁻¹], sowie ausgewählte Strukturparameter: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **1a**, **1a*** und **1b** (nach B3LYP/6-31+G**).

Konformer	1a	1a*	1b
O–H	97.0	96.9	96.6
OH---M	231.3	241.8	
C(1)–O	137.1	137.3	137.6
C(2)–C(7)	152.0	151.4	151.8
C(7)–C(8)	151.2	151.6	151.1
C(8)–C(9)	133.9	133.8	133.6
OH---C(8)	231.6	243.3	417.2
OH---C(9)	249.6	258.2	549.5
O---C(8)	309.7	321.4	327.3
O---C(9)	345.1	331.7	460.7
C(2)–C(1)–O–H	20.6	25.3	178.6
C(1)–C(2)–C(7)–C(8)	-60.2	-66.3	79.1
C(2)–C(7)–C(8)–C(9)	126.4	-9.4	121.6
C(1)–O–H	110.3	109.9	109.8
∠a (H–M–C(8)–C(7))	66.3	63.1	
E_0	-424.214030	-424.212600	-424.21320
E_r	0.00	3.75	4.49
E_z	-424.047991	-424.046593	-424.046639
E_{r-z}	0.00	3.67	3.56

Ein Vergleich der Torsionswinkel der C(2)–C(1)–O–H und C(2)–C(7)–C(8)–C(9) in den Konformeren **1a** und **1a*** zeigt Unterschiede. Obwohl der Torsionswinkel der C(2)–C(1)–O–H und der Abstand OH---M (M ist der Mittelpunkt der ethylenischen C=C-Doppelbindung) in **1a*** größer ist als in **1a**, ist die Konformation **1a** energetisch günstiger. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Allyl-Gruppe in **1a** eine sterisch günstigere Position einnimmt, um die OH--- π -Wasserstoffbrücke auszubilden. In der B3LYP-optimierten Struktur ist die OH-Gruppe in dem offenen Konformer **1b** koplanar mit dem Benzolring, während sie in der geschlossenen Konformation **1a** um 20.7 °C in Richtung zur ethylenischen C=C-Doppelbindung verdreht ist. Der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C(8) und C(9) der ethylenischen C=C-Doppelbindung und der OH-Gruppe beträgt dementsprechend 231.6 und 249.6 pm.

Nach B3LYP wird das geschlossene Konformer **1a** gegenüber dem offenen Konformer um einen Beitrag von $\Delta E_0 = 4.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Aus den erhaltenen Daten lässt sich damit die Energie einer OH--- π -Wasserstoffbrücke bestimmen. Gemäß diesen Ergebnissen kann die OH--- π -Wasserstoffbrücke als schwach charakterisiert werden.

Um die Auswirkung der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke auf die elektronische Struktur zu diskutieren, ist die Kenntnis der Molekülorbitale des Grundkörpers notwendig. Abbildung 7.2 zeigt die π -Orbitale des 2-Allylphenols (**1a**), wie sie mit der B3LYP-Methode berechnet werden.

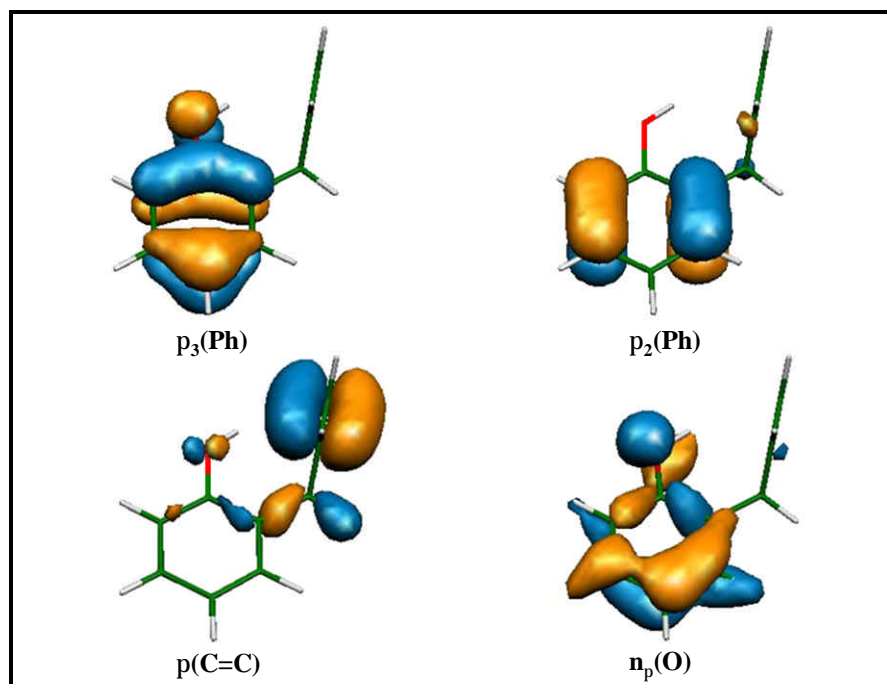


Abb. 7.2: Orbitale des 2-Allylphenols (**1a**) nach B3LYP

Analysiert man das Photoelektronenspektrum von 2-Allylphenol, so findet man im niederenergetischen Bereich bis 11.50 eV fünf Banden. Die ersten beiden Banden werden den Ionisationen aus $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ zugeordnet. Die intensive Bande bei 10.01 eV ist für die ethylenischen C=C-Doppelbindung in dem geschlossenen Konformer verantwortlich. Neben dieser intensiven Bande befindet sich eine schwache Bande bei 9.72 eV, die der ethylenischen C=C-Doppelbindung in dem offenen Konformer zugeordnet wird. Dieser *IP*-Wert stimmt mit der ethylenischen C=C-Doppelbindung des Allylbenzols überein,^[118] was die Zuordnung bestätigt. Die Ionisation aus dem $n_\pi(\text{O})$ -Orbital ist bei 11.37 eV zu finden.

Die Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die gemessenen und berechneten Ionisationspotentiale sowie deren Zuordnung. Die Berechnung des ersten vertikalen *IPs* wurde durch die Energiedifferenz zwischen dem Molekül und dem Radikalkation bei gleicher Geometrie erreicht.

Tab. 7.2: Vertikale Ionisationspotentiale *IP* [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] der zwei Konformeren von 2-Allylphenol (**1**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
8.49	9.11	6.19	8.16	9.12	6.24	8.15	$\pi_3(\text{Ph})$
9.10	9.74	6.90	8.87	9.75	6.88	8.79	$\pi_2(\text{Ph})$
9.72				10.07	7.39	9.30	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.01	10.26	7.73	9.70				$\pi(\text{C}=\text{C})$
11.37	12.36	9.08	11.05	12.53	9.19	11.10	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-39.34			-36.57			
E_0		-424.214043			-424.212320		
M^+		-423.914230			-423.912081		

$$[a] IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.97 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.91 \text{ eV}$$

Während die Orbitale $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ von **1a** und **1b** keinen signifikanten Unterschied zeigen (PM3: $\Delta e = 0.01$ eV, B3LYP $\Delta e = 0.02$ - 0.05 eV), wird das MO $\pi(\text{C}=\text{C})$ in der geschlossenen Konformation um 0.19 eV (PM3) bzw. 0.34 eV (B3LYP) stabilisiert. Dieser Energieunterschied

wird auf die Stabilisierung der π -Bindung in der intramolekularen Wasserstoffbrücke zurückgeführt. Andererseits bewirkt die OH--- π -Wasserstoffbrücke eine Destabilisierung des MOs $n_{\pi}(\text{O})$ um 0.17 eV (PM3) bzw. 0.11 eV (B3LYP).

Die Abweichungen zwischen berechneten Orbitalenergien und Ionisationspotentialen liegen bei der semiempirische Methode PM3 innerhalb von ± 1 eV. Die mit Hilfe des Radikalkations korrigierten Werte der B3LYP-Methode liefern Abweichungen von 0.5 eV.

Die berechnete geometrische Struktur des 2-Allylanisols (**11**) ist in der Abbildung 7.3 dargestellt. In der B3LYP-optimierten Struktur ist die Methoxy-Gruppe koplanar mit dem Benzolring, und die Torsionswinkel C(2)–C(7)–C(8)–C(9) und C(1)–C(2)–C(7)–C(8) betragen 121.6 bzw. 79.2°. 2-Allylanisol (**11**) weist also eine ähnliche Konformation wie **1b** auf. Im Rahmen dieser Arbeit ist das von großer Bedeutung, da der Vergleich von **1a**, **1b** und **11** Aussagen über den Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrücke auf die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von 4-substituierten 2-Allylphenolen ermöglicht.

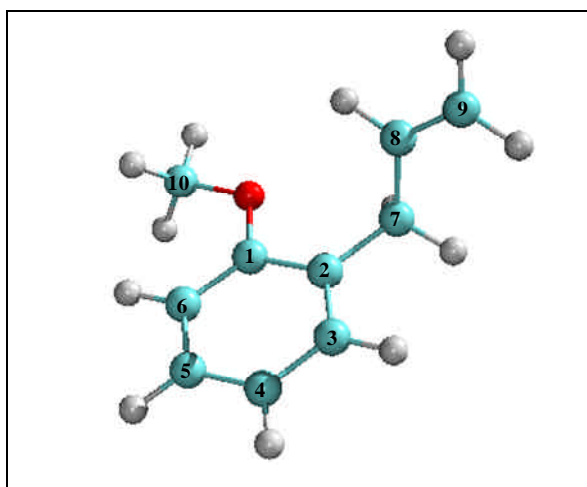


Abb. 7.3: Berechnete Struktur mit Atomnummerierung des 2-Allylanisols (nach B3LYP/6-31+G**)

In Tabelle 7.3 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen von 2-Allylanisol (**11**) zusammengestellt. Im PE-Spektrum von **11** sind im Unterschied zu **1** unterhalb von 11.00 eV vier Banden zu finden. Wie bei **1** werden die ersten beiden Banden den Ionisationen aus $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ zugeordnet. In **11** liegt die gemessene Ionisation aus dem π -Orbitalen der ethylenischen C=C-Doppelbindung bei 9.59 eV, was die Zuordnung für **1a** bestätigt. Somit ergibt sich $\Delta IP(\text{C}=\text{C}) = 0.40$ eV. ΔIP ist die Differenz zwischen $IP(\text{C}=\text{C})$ von 4-substituierten 2-Allylphenolen in der geschlossenen Konformation und $IP(\text{C}=\text{C})$ von entsprechenden Anisolen.

Die Abweichungen zwischen berechneten Orbitalenergien und Ionisationspotentialen liegen bei der semiempirische Methode PM3 innerhalb der Toleranzgrenze. Die Abweichungen der nach B3LYP berechneten Ionisationspotentiale von den Messwerten betragen 0.30-0.40 eV.

Tab. 7.3: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allylanisol (**11**).

IP	$-e^{PM3}$	$-e^{B3LYP}$	$IP^{B3LYP[a]}$	Zuordnung
8.24	9.05	6.12	7.95	$\pi_3(\text{Ph})$
8.94	9.69	6.80	8.63	$\pi_2(\text{Ph})$
9.59	10.06	7.32	9.15	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.95	11.82	8.86	10.69	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-5.32			
E_0		-463.515209		
M^{+}		-463.223044		

$$^{[a]}IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.83 \text{ eV}$$

7.2 2-Allyl-4-methylphenol und 2-Allyl-4-methylanisol

In die Tabelle 7.4 ist eine Übersicht über die gemessenen und berechnete Ionisationspotentiale sowie deren Zuordnung von 2-Allyl-4-methylphenol (**2**) dargestellt. Die berechnete Bildungsenthalpie und die Gesamtenergie geben eindeutige Auskünfte über die relative Stabilität der Konformeren. Die Sequenz der Orbitale wird von allen theoretischen Methoden gleich wiedergegeben und zeigt gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Werten.

Nach PM3 wird das geschlossene Konformer **2a** gegenüber dem offenen Konformer **2b** um einen Beitrag von $\Delta\Delta H_f = 2.72 \text{ kJ mol}^{-1}$, gemäß B3LYP um $\Delta E_0 = 4.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Somit bewirkt die Einführung der Methyl-Gruppe im Vergleich zu **1** eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung um 0.05 kJ mol^{-1} (PM3) bzw. 0.36 kJ mol^{-1} (B3LYP).

Im Bereich bis 12.00 eV des PE-Spektrums treten vier Banden auf, die Ionisationen aus den π_3 und π_2 des Phenolrings, dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital und dem $n_\pi(\text{O})$ -Orbital zugeordnet werden können.

Betrachtet man die intensive Ionisationsbande bei 9.99 eV aus dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital, so findet man eine Schulter bei 9.60 eV, die entsprechend für offenen Konformation **2b** verantwortlich ist.

Im Vergleich zum 2-Allylphenol (**1a**) werden die Orbitale $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ von **2** um ca. 0.2 eV destabilisiert. Diese Destabilisierung wird dadurch erklärt, dass die Methyl-Gruppe einen +I-Effekt liefert, da zwischen den π -Orbitale an der Methyl-Gruppe und den π -Orbitalen des Ringsystems eine Wechselwirkung entsteht. Wie erwartet wird $\Delta e(\text{C}=\text{C})$ in **2** im Vergleich zu **1** auf 0.33 eV erniedrigt.

Tab. 7.4: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-methylphenol (**2**).

IP	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
8.21	8.89	5.96	7.85	8.91	5.99	7.85	$\pi_3(\text{Ph})$
8.91	9.71	6.81	8.70	9.70	6.79	8.65	$\pi_2(\text{Ph})$
9.60				10.05	7.35	9.21	$\pi(\text{C}=\text{C})$
9.99	10.25	7.68	9.57				$\pi(\text{C}=\text{C})$
11.04	11.90	8.80	10.69	11.90	8.90	10.79	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-77.90			-75.18			
E_0		-463.534036			-463.532462		
E_r		0.00			4.13		
M^+		-463.245307			-463.241979		

$$[a]IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.89 \text{ eV}$$

$$[b]IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.86 \text{ eV}$$

Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen für 2-Allyl-4-methylanisol (**12**) sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt. Die semiempirische Rechenmethode PM3 sowie DFT-Methode geben die Sequenz der Molekülorbitale übereinstimmend wieder.

Im Bereich bis 10.60 eV liegen vier Banden, die Ionisationen aus den beiden $\pi(\text{Ph})$ -Orbitalen, dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital und dem $n_\pi(\text{O})$ -Orbital zugeordnet werden. Die Differenz ΔIP des Ionisationspotentials der ethylenischen C=C-Doppelbindung in der geschlossenen gegenüber der

offenen Form beträgt 0.47 eV. Herauszuheben ist die Tatsache, dass obwohl die $\Delta e(\text{C}=\text{C})$ von **2** erniedrigt wird, $\Delta IP[\pi(\text{C}=\text{C})]$ im Vergleich zu **1** einen höheren Wert aufweist.

Die Orbitale $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ von **12** sind im Vergleich zu **11** um ca. 0.20 eV (PM3) bzw. 0.21 eV (B3LYP) destabilisiert.

Tab. 7.5: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-methylanisol (**12**).

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
8.00	8.86	5.91	7.70	$\pi_3(\text{Ph})$
8.78	9.65	6.72	8.54	$\pi_2(\text{Ph})$
9.52	10.04	7.34	9.13	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.60	11.55	8.58	10.37	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-43.97			
E_0	-502.835381			
M^{+}	-502.552336			

$$^{\text{[a]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.79 \text{ eV}$$

7.3 2-Allyl-4-methoxyphenol und 2-Allyl-4-methoxyanisol

Vier Konformationen des 2-Allyl-4-methoxyphenol (**3**) wurden untersucht. Sowohl bei der geschlossenen und als auch offenen Konformation ist *syn-anti*-Isomerie bezüglich der Hydroxy- und Methoxy-Gruppen möglich, wie Abbildung 7.4 zeigt. In beiden Fällen sind die *anti*-Isomeren energetisch günstiger. Die geschlossene Konformation stellt die bevorzugte Konformation des Moleküls dar. Die Gesamtenergie von **3a** und **3b** unterscheidet sich um 4.83 kJ mol⁻¹, die Bildungsenthalpie um 6.88 kJ mol⁻¹ zugunsten der geschlossenen Konformation.

Im PE-Spektrum von **3** wurden sechs Banden im Bereich bis 11.30 eV erhalten, die, wie in Tabelle 7.6 angegeben, den Ionisationen aus Orbitalen zugeordnet werden können. Auch in diesem Falle werden zwei Peaks beobachtet, die für das offene und das geschlossene Konformer verantwortlich sind.

Die Abweichungen zwischen berechneten Orbitalenergien und Ionisationspotentialen liegen bei der PM3-Methode innerhalb der Toleranzgrenze. Die Abweichungen der nach B3LYP berechneten Ionisationspotentiale von den Messwerten betragen 0.30-0.50 eV. Verglichen mit **1** wird

das Orbital $\pi_3(\text{Ph})$ von **3** destabilisiert, während das $\pi_2(\text{Ph})$ -Orbital keinen Unterschied zeigt. Die Ursache dafür liegt daran, dass die Methoxy-Gruppe einerseits ein σ -Akzeptor ist, andererseits aber ein π -Donor ist.

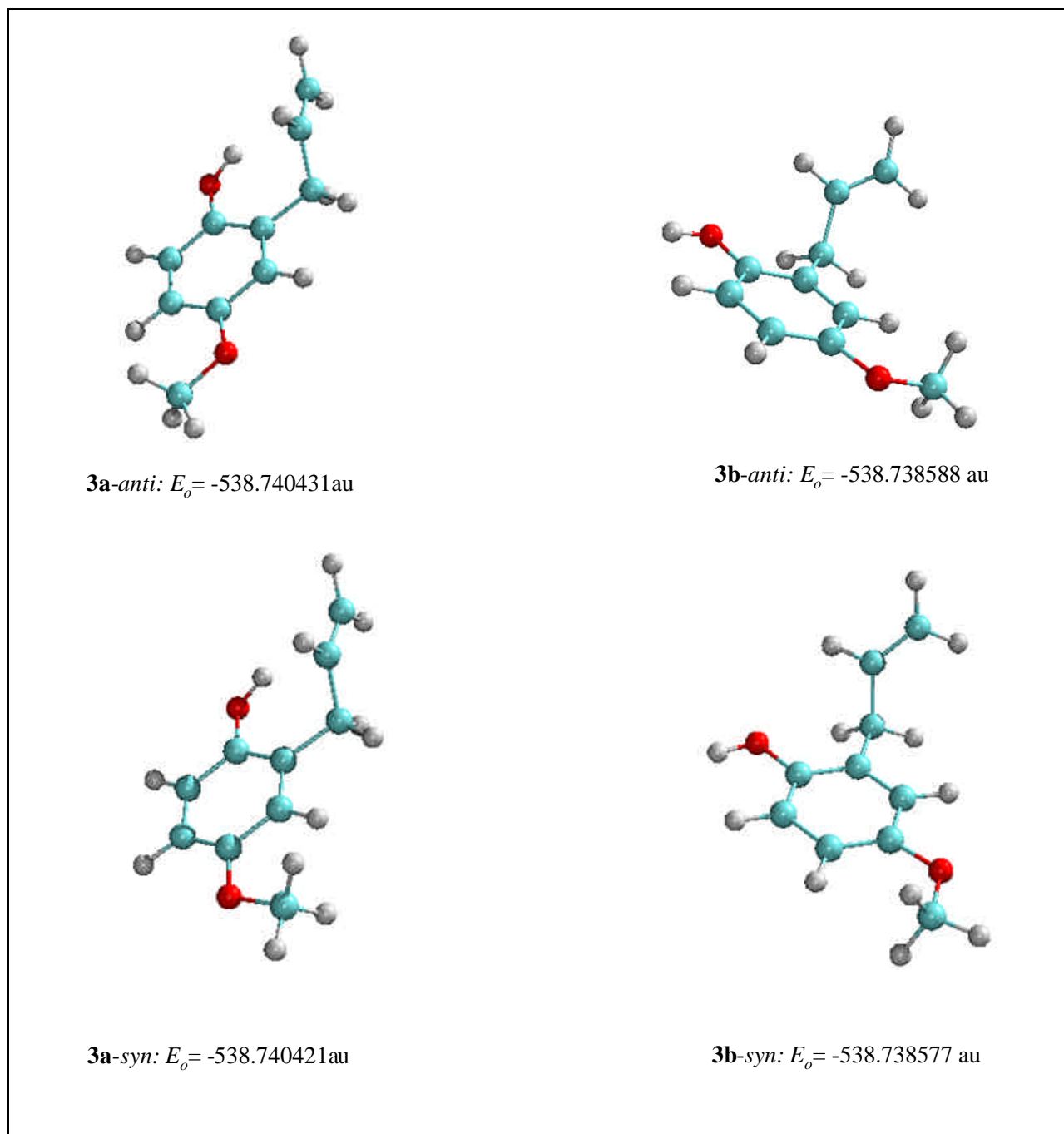


Abb. 7.4: Gesamtenergie E_0 von vier Konformeren von **3**

Tab. 7.6: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-methoxyphenol (**3**).

IP	a $-e^{PM3}$	a $-e^{B3LYP}$	a $IP^{B3LYP[a]}$	b $-e^{PM3}$	b $-e^{B3LYP}$	b $IP^{B3LYP[b]}$	Zuordnung
7.90	8.65	5.62	7.48	8.70	5.69	7.59	$\pi_3(Ph)$
9.06	9.78	6.90	8.76	9.77	6.18	8.17	$\pi_2(Ph)$
9.61				10.05	7.05	8.95	$\pi(C=C)$
10.00	10.53	7.67	9.53				$\pi(C=C)$
10.39	11.31	8.15	10.01	11.35	8.24	10.14	$n_\pi(OMet)$
11.30	13.97	9.00	10.86	14.28	9.06	10.96	$n_\pi(O)$
ΔH_f	-199.12			-192.24			
E_0		-538.740431			-538.738588		
E_r		0.00			4.83		
M^+		-538.465071			-538.460813		

$$[a] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.86 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.90 \text{ eV}$$

Im Bereich bis 10.20 eV können für 2-Allyl-4-methoxyanisol (**13**) vier Ionisationen zugeordnet werden, dabei liegen das $n_\pi(O)(OCH_3)$ - und das $n_\pi(O)$ -Orbital unter der vierten Bande. Eine Aufstellung der Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen gibt die Tabelle 7.7. Wie bei **3b** erscheint die Ionisationsbande aus $\pi(C=C)$ bei 9.61 eV. Die Ionisationspotentialdifferenz $\Delta IP [\pi(C=C)]$ beträgt 0.41 eV. Auch hier stimmen die gemessenen IP s sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Vergleicht man Orbitalenergien $\pi_3(Ph)$ und $\pi_2(Ph)$ von **13** mit **11**, so beträgt die Destabilisierung für $\pi_3(Ph)$ 0.40 eV (PM3) bzw. 0.52 eV (B3LYP), während $\pi_2(Ph)$ keinen signifikanten Unterschied zeigt: 0.02 eV (PM3) bzw. 0.06 eV (B3LYP). Die Orbitalenergie $\pi(C=C)$ wird nach PM3 um 0.01 eV, gemäß B3LYP 0.14 eV destabilisiert.

Tab. 7.7: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-methoxyanisol (**13**).

IP	$-e^{PM3}$	$-e^{B3LYP}$	$IP^{B3LYP[a]}$	Zuordnung
7.76	8.65	5.60	7.39	$\pi_3(Ph)$
8.80	9.71	6.74	8.53	$\pi_2(Ph)$
9.61	10.05	7.50	9.29	$\pi(C=C)$
10.14	11.16	8.20	9.99	$n_\pi(OMet)$
10.14	11.16	8.21	10.00	$n_\pi(O)$
ΔH_f	-161.27			
E_0		-578.041798		
M^+		-577.770172		

$$^{[a]}IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.79 \text{ eV}$$

7.4 2-Allyl-4-ethoxyphenol und 2-Allyl-4-ethoxyanisol

Auch im Falle von 2-Allyl-4-ethoxyphenol (**4**) wurden vier Konformationen (vgl. Abb. 7.4) berechnet (Tabelle 7.8). Die *anti*-Isomeren sind energetisch günstiger. Die geschlossene Konformation **4a** stellt die bevorzugte Konformation des Moleküls dar. Die Gesamtenergie von **4a** und **4b** unterscheidet sich um 2.98 kJ mol⁻¹ nach PM3 und um 4.79 kJ mol⁻¹ nach B3LYP zugunsten der geschlossenen Konformation. Somit ist der relative Energie E_r von **4** um 0.30 kJ mol⁻¹ größer als in **1**, also wird die intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke durch die Einführung der Ethoxy-Gruppe stärker.

Unter den sechs Banden bis 11.30 liegen die Ionisationen aus den $\pi(Ph)$ -Orbitalen, zwei $\pi(C=C)$ -Orbitalen und zwei $n_\pi(O)$. Alle nach der PM3-Methode erhaltenen Werte liegen innerhalb der Toleranzgrenze. Die Abweichungen der nach B3LYP berechneten Ionisationspotentiale von den Messwerten betragen 0.30-0.50 eV. Die Orbitale $\pi_3(Ph)$ und $\pi_2(Ph)$ von **4** sind im Vergleich zu **1** instabiler. Die Ethoxy-Gruppe als ein Donorsubstituent bewirkt die Anhebung der Energien. Der ΔIP [$\pi(C=C)$]-Wert gleicht dem von **1** (0.42 eV).

Das PE-Spektrum von 2-Allyl-4-ethoxyanisol (**14**) zeigt fünf Banden im Ionisationsbereich von 7.00 bis 11.00 eV. In der Tabelle 7.9 ist eine Übersicht über die gemessenen und berechneten Ionisationspotentiale sowie deren Zuordnung von zusammengestellt.

Tab. 7.8: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-ethoxyphenol (**4**).

IP	\mathbf{a} $-e^{\text{PM3}}$	\mathbf{a} $-e^{\text{B3LYP}}$	\mathbf{a} $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	\mathbf{b} $-e^{\text{PM3}}$	\mathbf{b} $-e^{\text{B3LYP}}$	\mathbf{b} $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
7.86	8.63	5.59	7.42	8.66	5.74	7.48	$\pi_3(\text{Ph})$
9.01	9.79	6.86	8.69	9.75	6.79	8.53	$\pi_2(\text{Ph})$
9.58				10.06	7.08	9.29	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.00	10.23	7.82	9.65				$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.28	11.20	8.08	9.91	11.23	8.17	9.91	$n_\pi(\text{OEt})$
11.20	14.23	8.93	10.76	14.34	8.99	10.73	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-213.93			-210.95			
E_0		-578.063197			-578.061384		
E_r		0.00			4.79		
M^+		-577.790248			-577.786021		

$$^{\text{[a]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.83 \text{ eV}$$

$$^{\text{[b]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.74 \text{ eV}$$

Tab. 7.9: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-ethoxyanisol (**14**).

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
7.70	8.62	5.57	7.33	$\pi_3(\text{Ph})$
8.82	9.70	6.72	8.48	$\pi_2(\text{Ph})$
9.58	10.04	7.38	9.14	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.03	11.08	7.97	9.73	$n_\pi(\text{OEt})$
10.90	11.95	8.83	10.59	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-180.03			
E_0		-617.364568		
M^+		-617.095102		

$$^{\text{[a]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.76 \text{ eV}$$

Die Ionisation aus dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital liegt bei 9.58 eV, um 0.01 eV niedriger als in **11**. Die semiempirische sowie die *ab initio*-Methode geben die Orbitalsequenzen gut wieder.

Verglichen mit **11** wird $\pi_3(\text{Ph})$ von **14** um 0.43 eV (PM3) bzw 0.55 eV destabilisiert, während und $\pi_2(\text{Ph})$ keinen signifikanten Unterschied zeigt.

7.5 2-Allyl-4-cyanophenol und 2-Allyl-4-cyanoanisol

Zur Abschätzung des elektronenziehenden Substituenteneinflusses auf die $\text{OH} \cdots \pi(\text{C}=\text{C})$ -Wasserstoffbrücke wurde eine Konformationsanalyse von 2-Allyl-4-cyanophenol (**5**) durchgeführt. Die ermittelten Bildungsenthalpien, Gesamtenergie, Orbitalenergien und Ionisationspotentiale von **5a** und **5b** sind in Tabelle 7.10 aufgeführt.

Tab. 7.10: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-cyanophenol (**5**).

IP	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
8.92	9.48	6.76	8.59	9.48	6.84	8.61	$\pi_3(\text{Ph})$
9.66	10.26	7.62	9.45	10.28	7.69	9.73	$\pi_2(\text{Ph})$
10.40	10.52	8.15	9.98	10.20	7.36	9.18	$\pi(\text{C}=\text{C})$
11.34	12.25	9.07	10.90	12.29	9.14	11.00	$n_\pi(\text{O})$
11.54	12.66	9.13	10.96	12.60	9.17	10.98	$\pi'(\text{CN})$
11.76	12.39	11.71	11.91	12.39	9.87	11.68	$n(\text{N})$
12.43	14.03	10.67	12.50	14.04	9.95	11.79	$\pi(\text{CN})$
ΔH_f	105.80		113.45				
E_0	-516.460772				-516.458422		
E_r	0.00				6.17		
M^+	-516.144912				-516.139641		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.83 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.81 \text{ eV}$$

Im Bereich bis 12.5 eV treten acht Banden auf, die Ionisationen aus den π -Orbitalen des Phenolrings, dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital, dem $n(\text{N})$ -Orbital und dem $\pi'(\text{CN})$ sowie dem $\pi(\text{CN})$ -Orbital zugeordnet werden können. Gegenüber den Ergebnissen der B3LYP-Rechnungen führen die Resultate der semiempirischen Methode zu einer vertauschter Orbitalfolge für $n(\text{N})$ und $\pi'(\text{CN})$. Die PM3-Methode liefert eine große Abweichung der Ionisationspotentiale von den Orbitalenergien für $\pi'(\text{CN})$ (1.12 eV) und $\pi(\text{CN})$ (1.60 eV). Dagegen hat die größte Abweichung nach B3LYP einen Wert von 0.44 eV. Gemäß B3LYP ist das geschlossene Konformer **5a** um einen Betrag von $\Delta E_0 = 6.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler als **5b**.

Die Cyano-Gruppe tritt am aromatischen Ring mit $\pi'(\text{CN})$ und $\pi(\text{CN})$ zu den π -MOs des Rings in Wechselwirkung und destabilisiert diese. Andererseits aber kann die Cyano-Gruppe über den induktiven Effekt eine Stabilisierung bewirken. Der induktive Effekt überwiegt den Resonanzeffekt und verursacht insgesamt einen Elektronenzug. Dadurch werden die Orbitale $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ in **5a** im Vergleich zu **1** stabilisiert. Im PE-Spektrum findet man nur eine Ionisationsbande von $\pi(\text{C}=\text{C})$, die von der geschlossenen Konformation stammt. In PE-Spektrum lässt sich also im Unterschied zu **1** kein Konformerengemisch aus der verbrückten und der offenen Form erkennen.

Tab. 7.11: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-cyanoanisol (**15**).

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
8.73	9.41	6.68	8.57	$\pi_3(\text{Ph})$
9.98	10.19	7.88	9.58	$\pi_2(\text{Ph})$
9.62	10.30	7.58	9.29	$\pi(\text{C}=\text{C})$
11.09	11.93	8.92	10.62	$n_\pi(\text{O})$
12.03	12.36	9.09	10.79	$\pi'(\text{CN})$
12.36	12.45	9.89	11.59	$n(\text{N})$
12.36	14.23	10.13	11.83	$\pi(\text{CN})$
ΔH_f	139.74	7.88	9.58	
E_0		-555.761909		
M^+		-555.453473		

$$[a] IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.70 \text{ eV}$$

In Tabelle 7.11 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen von 2-Allyl-4-cyanoanisol (**15**) zusammengestellt. Die PM3-Methode vertauscht gegenüber B3LYP die Lage von $n(N)$ und $\pi'(CN)$. Mit der PM3-Methode werden größere Abweichungen von dem Ionisationspotential für $\pi(CN)$ in Höhe von 1.89 eV erhalten. Auch bei der B3LYP-Methode sind große Abweichungen zu finden: $\pi'(CN)$: 1.24 eV, $n(N)$: 0.77 eV. Die semiempirische Rechnung ergibt eine von dem B3LYP-Ergebnis abweichende Orbitalfolge. Nach PM3 liegt $\pi_2(Ph)$ über $\pi(C=C)$, dagegen zeigt B3LYP die umgekehrte Reihenfolge. Im Vergleich zu **11** wird das $\pi_2(Ph)$ von **15** um 1.04 eV induktiv stabilisiert. Der $\Delta IP[\pi(C=C)]$ -Wert wird auf somit auf 0.78 eV erhöht.

7.6 2-Allyl-4-chlorphenol und 2-Allyl-4-chloranisol

Bei der Konformationsanalyse von 2-Allyl-4-chlorphenol (**6**) werden zwei bevorzugte Konformationen **6a** und **6b**, analog zu den Konformationen **1a** und **1b**, gefunden. **6a** stellt eine Konformation dar, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet, **6b** stellt eine offene Konformation ohne Wasserstoffbrücke dar.

Analysiert man das Photoelektronenspektrum von **6**, so findet man wieder eine intensive Bande bei 10.18 eV, die für die ethylenische C=C-Doppelbindung in dem geschlossenen Konformer verantwortlich ist, und eine schwache Bande bei 9.72 eV, die der ethylenischen C=C-Doppelbindung in dem offenen Konformer zugeordnet wird.

Eine Aufstellung der Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen von **6** gibt Tabelle 7.12. Die MOs $\pi_3(Ph)$ und $\pi_2(Ph)$ werden bei **6** um 0.07 bzw. 0.17 eV gegenüber 2-Allylphenol (**1**) stabilisiert. Ein Chloratom kann über den induktiven Effekt Elektronen anziehen, andererseits kann das Halogen aber durch seine freien Elektronenpaare einen Beitrag zum Resonanzeffekt liefern, der Elektronen an den Ring liefert. Bei dem Chloratom wirken sich die beiden gegenläufigen Effekte ungefähr in gleichem Maße aus.

Sowohl die DFT- und als auch die PM3-Methode geben die richtige Reihenfolge der Orbitale wieder. Die semiempirische Rechenmethode zeigt zwischen Orbitalenergien und Ionisationspotentialen Abweichungen, die bei $n_\pi(O)$ mit 2.70 eV eine größere Differenz aufweist, während die größte Abweichung bei den korrigierten Werten nach der B3LYP-Methode unterhalb von 0.43 eV liegt.

Tab. 7.12: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-chlorphenol (**6**).

IP	a $-e^{PM3}$	a $-e^{B3LYP}$	a $IP^{B3LYP[a]}$	b $-e^{PM3}$	b $-e^{B3LYP}$	b $IP^{B3LYP[b]}$	Zuordnung
8.42	8.96	6.26	8.13	8.97	6.33	8.14	$\pi_3(Ph)$
9.27	9.97	7.26	9.13	9.95	7.13	8.94	$\pi_2(Ph)$
9.74				10.15	7.35	9.16	$\pi(C=C)$
10.18	10.35	7.91	9.78				$\pi(C=C)$
10.94	10.50	8.57	10.44	10.51	8.60	10.41	$n_{\pi'}(Cl)$
11.18	10.88	8.59	10.46	10.90	8.65	10.46	$n_{\pi}(Cl)$
12.00	14.70	9.71	11.58	14.51	9.67	11.50	$n_{\pi}(O)$
ΔH_f	-67.49			-59.99			
E_0		-883.807939			-883.805923		
E_r		0.00			5.29		
M^{+}		-883.509053			-883.505656		

$$[a] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.87 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.81 \text{ eV}$$

Die erhaltene Meßergebnisse des PE-Spektrums von 2-Allyl-4-chloranisol (**16**) zwischen 7.00 und 12.00 eV sind in Tabelle 7.13 aufgeführt. Die zu den Ionisationen aus den beiden $\pi(Ph)$ -Orbitalen, dem $\pi(C=C)$ -Orbital und dem $n_{\pi}(O)$ -Orbital, sowie dem $n_{\pi'}(Cl)$ - und $n_{\pi}(Cl)$ -Orbital gehörenden Banden können problemlos zugeordnet werden. Ein Vergleich der PE-Spektren von **6** und **16** zeigt eine Übereinstimmung der Orbitalfolge in beiden Verbindungen.

Vergleicht man Orbitalenergie $\pi_3(Ph)$ von **16** mit **11**, so findet man nach PM3 eine Destabilisierung um 0.13 eV (PM3), während gemäß B3LYP eine Stabilisierung um 0.08 eV stattfindet. $\pi_2(Ph)$ wird stabilisiert: 0.19 eV (PM3) bzw. 0.29 eV (B3LYP). Die Orbitalenergie $\pi(C=C)$ wird nach PM3 um 0.09 eV, gemäß B3LYP 0.21 eV stabilisiert.

Tab. 7.13: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-chloranisol

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
8.25	8.92	6.20	7.97	$\pi_3(\text{Ph})$
9.20	9.88	7.08	8.85	$\pi_2(\text{Ph})$
9.74	10.15	7.53	9.30	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.67	10.48	8.44	10.21	$n_{\pi'}(\text{Cl})$
11.10	10.80	8.89	10.66	$n_{\pi}(\text{Cl})$
11.61	12.33	9.37	11.14	$n_{\pi}(\text{O})$
ΔH_f	-33.50			
E_0		-923.109204		
M^+		-922.816303		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.77\text{eV}$$

7.7 2-Allyl-4-bromphenol und 2-Allyl-4-bromanisol

Betrachtet man die absoluten Energien der Konformeren von 2-Allyl-4-bromphenol (**7**), so ergibt sich, dass die Konformation **7a**, welche durch die OH--- π -Wasserstoffbrücke eine geschlossene Form bildet, das stabilste Konformer darstellt. Nach B3LYP liegt **7a** energetisch um 5.37 kJ mol⁻¹ niedriger als **7b**. Vergleicht man die Energie der OH--- π -Wasserstoffbrücke in **7a** mit **1a**, so stellt man eine Differenz in Höhe von 0.88 kJ mol⁻¹ fest. Also wird durch das Bromatom in para-Stellung die Wasserstoffbrücke verstärkt.

Das PE-Spektrum von 2-Allyl-4-bromphenol (**7**) zeigt sechs Banden bis 11.80 eV (Tabelle 7.14). In diesem Fall wird $\pi_3(\text{Ph})$ verglichen mit **1** um 0.10 eV konjugativ destabilisiert und $\pi_2(\text{Ph})$ um 0.14 eV induktiv stabilisiert.

Die semiempirische Rechenmethode zeigt zwischen Orbitalenergien und Ionisationspotentialen Abweichungen, die bei $n_{\pi}(\text{O})$ mit 3.02 eV die größte Differenz aufweisen, während die größte Abweichung bei den korrigierten Werten nach der B3LYP-Methode bei 0.48 eV liegt.

Tab. 7.14: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-bromphenol (**7**).

IP	a $-e^{PM3}$	a $-e^{B3LYP}$	a $IP^{B3LYP[a]}$	b $-e^{PM3}$	b $-e^{B3LYP}$	b $IP^{B3LYP[b]}$	Zuordnung
8.39	9.24	6.23	8.06	9.25	6.30	8.09	$\pi_3(Ph)$
9.24	10.00	7.27	9.10	10.00	7.13	8.92	$\pi_2(Ph)$
9.72				10.18	7.35	9.14	$\pi(C=C)$
10.13	10.37	7.89	9.72				$\pi(C=C)$
10.43	11.16	7.94	9.78	11.16	7.95	9.74	$n_{\pi'}(Br)$
10.69	11.26	8.18	10.02	11.27	8.22	10.01	$n_{\pi}(Br)$
11.80	14.82	9.49	11.32	14.93	9.62	11.41	$n_{\pi}(O)$
ΔH_f	-8.05			-5.05			
E_0		-2995.341030			-2995.338997		
E_r		0.00			5.37		
M^+		-2995.044921			-2995.041294		

$$[a] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.83 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.79 \text{ eV}$$

Unter den ersten sechs Banden im PE-Spektrum von 2-Allyl-4-bromanisol (**17**) liegen die Ionisationen aus den $\pi(Ph)$ -Orbitalen, dem $\pi(C=C)$ -Orbital, sowie aus den Orbitalen $n_{\pi'}(Br)$, $n_{\pi}(Br)$ und $n_{\pi}(O)$.

Vergleicht man $\pi_3(Ph)$ und $\pi_2(Ph)$ von **17** mit **11**, so beträgt die Stabilisierung 0.13 eV (PM3) bzw. 0.06 eV (B3LYP), 0.25 eV (PM3) bzw. 0.10 eV (B3LYP). Die B3LYP-Rechnungen von **17** bestätigen im Wesentlichen die PM3-Ergebnisse. Nachfolgend sind in Tabelle 7.15 die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und die Zuordnungen aufgeführt. Der $\Delta IP[\pi(C=C)]$ -Wert beträgt 0.41 eV.

Die Abweichungen zwischen berechneten Orbitalenergien und Ionisationspotentialen liegen bei der semiempirische Methode PM3 innerhalb der Toleranzgrenze. Die Abweichungen der nach B3LYP berechneten Ionisationspotentiale von den Messwerten betragen 0.30-0.40 eV.

Tab. 7.15: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-bromanisol (**17**).

IP	$-e^{PM3}$	$-e^{B3LYP}$	$IP^{B3LYP[a]}$	Zuordnung
8.25	9.18	6.18	7.91	$\pi_3(Ph)$
9.17	9.94	7.60	9.33	$\pi_2(Ph)$
9.72	10.16	7.75	9.48	$\pi(C=C)$
10.33	11.13	8.11	9.84	$n_\pi'(Br)$
10.57	11.17	8.42	10.15	$n_\pi(Br)$
11.46	12.38	9.37	11.10	$n_\pi(O)$
ΔH_f	26.09			
E_0		-3034.642460		
M^+		-3034.351768		

$$[a]IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.73 \text{ eV}$$

7.8 2-Acetyl-4-allylphenol und 2-Acetyl-4-allylanisol

Auch im Falle von des 2-Acetyl-4-allylphenols (**8**) sind vier stabile Konformere möglich. In beiden Fällen sind die *anti*-Isomeren energetisch günstiger.

Tab. 7.16: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Acetyl-4-allylphenol (**8**).

IP	a $-e^{PM3}$	a $-e^{B3LYP}$	a $IP^{B3LYP[a]}$	b $-e^{PM3}$	b $-e^{B3LYP}$	b $IP^{B3LYP[b]}$	Zuordnung
8.67	9.35	6.55	8.36	9.36	6.61	8.34	$\pi_3(Ph)$
9.27	10.74	6.91	8.72	10.75	6.94	8.67	$n_\pi(COCH_3)$
9.40	10.00	7.24	9.05	10.01	7.39	9.12	$\pi_2(Ph)$
10.21	10.41	7.91	9.79	10.24	7.21	8.94	$\pi(C=C)$
11.30	12.33	9.20	11.01	12.55	9.25	10.98	$n_\pi(O)$
ΔH_f	-218.12			-211.92			
E_0		-576.871526			-576.869181		
E_r		0.00			6.23		
M^+		-576.564114			-576.562307		

$$[a]IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.81 \text{ eV}$$

$$[b]IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.73 \text{ eV}$$

Die geschlossene Konformation stellt die bevorzugte Konformation des Moleküls dar. Die Gesamtenergie von **8a** und **8b** unterscheidet sich um 4.83 kJ mol^{-1} , die Bildungsenthalpie um 6.88 kJ mol^{-1} zugunsten der geschlossenen Konformation.

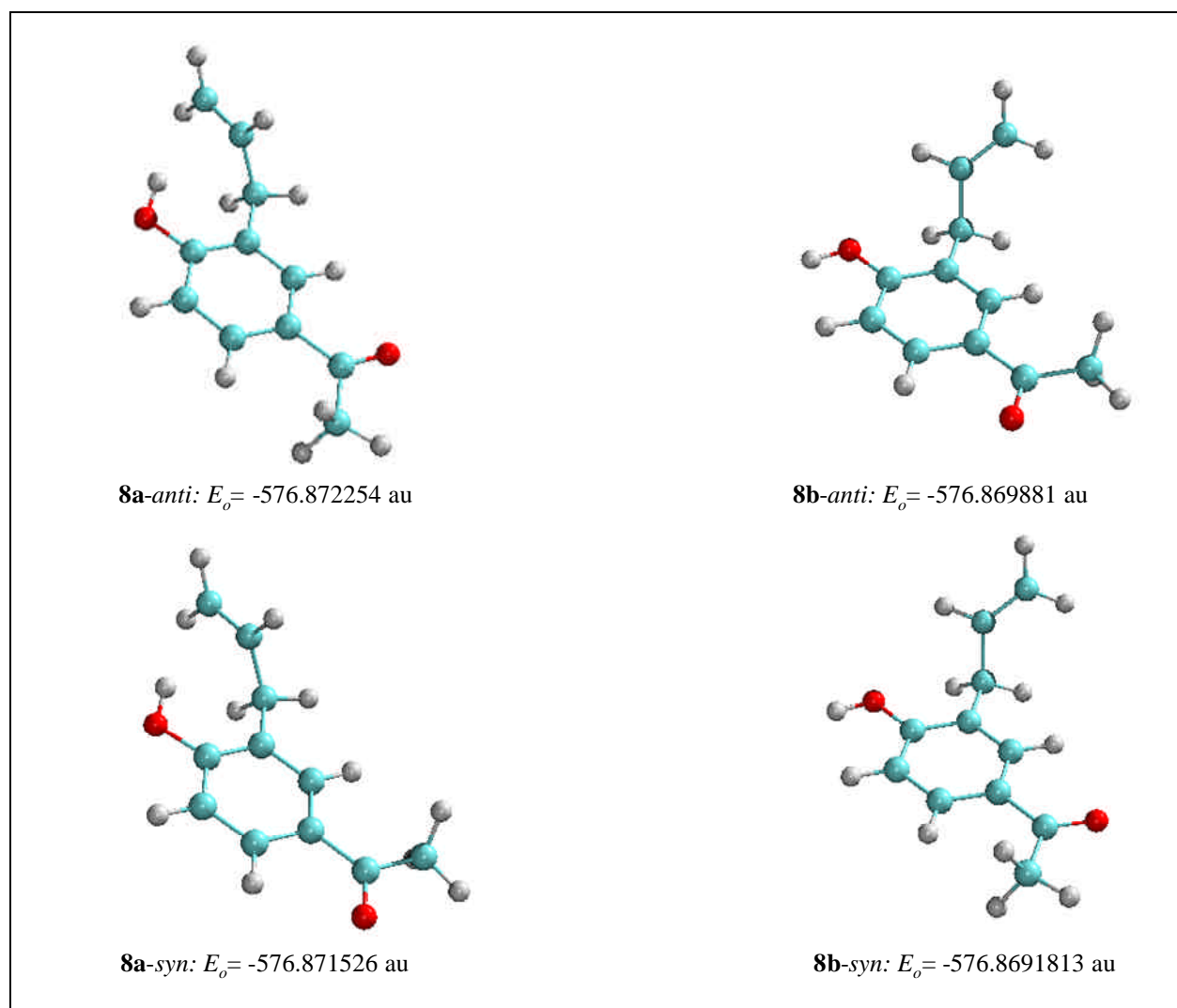


Abb. 7.5: Gesamtenergie E_0 von vier stabilen Konformationen von 2-Acetyl-4-allylphenol (**8**)

Im niederenergetischen Abschnitt des PE-Spektrums bis 11.30 eV befinden sich die Banden, die zu Ionisationen aus den $\pi(\text{Ph})$ -Orbitalen, zwei $n_\pi(\text{O})$ - und dem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital gehören. Die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und die Zuordnungen werden in Tabelle 7.16 angegeben. Im Gegensatz zur B3LYP-Rechnung ergibt PM3 eine umgekehrte Lage für $n_\pi(\text{COCH}_3)$ und $\pi_2(\text{Ph})$. Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Energien beträgt bei der semiempirischen Methode 1.34 eV , der höchste Wert für die Abweichung nach B3LYP ist 0.68 eV .

Unter den ersten vier Banden bis 11.05 eV im PE-Spektrum von 2-Acetyl-4-allylanisol (**18**) liegen die Ionisationen aus den $\pi(\text{Ph})$ -Orbitalen, zwei $n_\pi(\text{O})$ -Orbitalen und aus einem $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital. Dabei liegen zwei Ionisationen unter der zweiten Bande. In Tabelle 7.17 sind die Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und die Zuordnungen von **18** zusammengestellt.

Die Abweichungen von gemessenen Werten variieren stark. Die mithilfe des Radikalkations korrigierten, nach B3LYP berechneten IPs werden zwischen 0.30 und 0.60 eV zu niedrig erhalten.

Tab. 7.17: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Acetyl-4-allylanisol (**18**).

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
8.43	9.29	6.45	8.15	$\pi_3(\text{Ph})$
9.16	10.71	6.87	8.57	$n_\pi(\text{COCH}_3)$
9.16	10.21	7.14	8.84	$\pi(\text{C}=\text{C})$
9.75	9.95	7.32	9.02	$\pi_2(\text{Ph})$
11.02	11.96	8.99	10.69	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-180.77			
E_0		-616.172918		
M^+		-615.873178		

$$^{\text{[a]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.70 \text{ eV}$$

7.9 2-Allyl-4-nitrophenol und 2-Allyl-4-nitroanisol

Das 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) wird analog zu den anderen 4-substituierten 2-Allylphenolen mittels quantenchemischer Rechnung auf bevorzugte Konformationen mit einer OH--- π -Wasserstoffbrücke untersucht. Wie auch bei dem 2-Allylphenol (**1**) werden zwei bevorzugte Konformationen **9a** und **9b** gefunden.

Im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums von 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) bis 10 eV treten drei Gruppen von Banden auf, denen Ionisationen aus den $\pi_3(\text{Ph})$, $\pi_2(\text{Ph})$ und $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbitalen zugeordnet werden können. Die gemessenen Ionisationspotentiale konnten aus technischen Gründen nicht genau abgelesen werden. Die Werte werden jedoch durch die quantenchemischen Berechnungen bestätigt.

Die elektronische Struktur der berechneten Konformationen von 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) nach PM3 und B3LYP wird in der folgenden Tabelle 7.18 dargestellt. Sowohl die semiempirischen Rechnungen als auch B3LYP ergeben eine übereinstimmende Orbitalfolge. In der Konformation **9b** wird das $\pi_2(\text{Ph})$ -Orbital im Vergleich zu **1b** nach B3LYP um 0.43 eV stabilisiert. Diese Stabilisierung ist dadurch zu erklären, dass die Nitro-Gruppe ein Substituent ist, der mit seinen freien Elektronenpaaren zum Benzolring in Resonanzwechselwirkung treten kann. Darüber hinaus wirkt die Nitro-Gruppe induktiv elektronenabziehend. Gemäß B3LYP wird das geschlossene Konformer um einen Betrag von $\Delta E_0 = 6.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Somit bewirkt die Nitro-Gruppe im Vergleich mit **1** eine Anhebung der Energie von Wasserstoffbrückenbindung.

Tab. 7.18: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**).

IP	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
9.1	10.04	7.07	9.01	10.03	7.14	8.90	$\pi_3(\text{Ph})$
9.7	10.56	7.71	9.65	10.58	8.14	9.90	$\pi_2(\text{Ph})$
10.6	10.97	8.21	10.15	10.43	7.79	9.55	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.8	12.03	8.09	10.03	12.04	7.43	9.19	$n'(\text{NO}_2)$
	11.86	8.61	10.55	11.87	8.65	10.41	$\pi(\text{NO}_2)$
	12.05	8.63	10.57	12.07	8.67	10.43	$n(\text{NO}_2)$
	13.26	9.95	11.89	13.31	9.82	11.58	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-85.96			-78.42			
E_0		-628.726624			-628.724071		
E_r		0.00			6.70		
M^+		-628.398672			-628.398883		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.94 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.76 \text{ eV}$$

Aus der Tabelle 7.19 können die gemessenen Ionisationspotentiale und die Zuordnung, sowie Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von 2-Allyl-4-nitroanisol (**19**) entnommen werden. Alle im

PE-Spektrum auftretenden Banden können Molekülorbitalen zugeordnet werden. Die Sequenz der Orbitale wird von beiden Methoden richtig wiedergegeben. Wie erwartet werden $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ im Vergleich mit **11** nach PM3 um 0.89 eV und 0.72 eV, nach B3LYP um 0.84 und 0.89 eV stabilisiert. Es sind größere Abweichungen von den Ionisationspotentialen zu den Orbitalenergien zu finden. Nach der semiempirische Methode für folgende Orbitale: $\pi_3(\text{Ph})$ -1.09 eV, $n'(\text{NO}_2)$ -1.17 eV, nach B3LYP: $n'(\text{NO}_2)$ -1.09 eV, $\pi(\text{NO}_2)$ -1.14 eV, $n(\text{NO}_2)$ -1.82 eV und $n_\pi(\text{O})$ -1.64.

Tab. 7.19: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-nitroanisol (**19**).

IP	$-e^{\text{PM3}}$	$-e^{\text{B3LYP}}$	$IP^{\text{B3LYP[a]}}$	Zuordnung
8.85	9.94	6.96	8.64	$\pi_3(\text{Ph})$
9.51	10.50	7.38	9.06	$\pi(\text{C}=\text{C})$
9.98	10.41	7.69	9.37	$\pi_2(\text{Ph})$
10.84	12.01	8.07	9.75	$n'(\text{NO}_2)$
11.65	11.84	8.57	10.25	$\pi(\text{NO}_2)$
12.10	12.03	8.60	10.28	$n(\text{NO}_2)$
12.95	12.65	9.63	11.31	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-47.74			
E_0	-668.027692			
M^+	-667.710100			

$$^{\text{[a]}}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.68 \text{ eV}$$

7.10 2-Allyl-4-aminophenol und 2-Allyl-4-aminoanisol

Die Konformationsanalyse des 2-Allyl-4-aminophenols (**10**) ergibt zwei bevorzugte Konformationen **10a** und **10b**, wovon **10a** eine intramolekular verbrückte Konformation und **10b** eine offene Konformation ohne Wasserstoffbrücken darstellen. Nach B3LYP wird das geschlossene Konformer **10a** gegenüber dem offenen Konformer um einen Beitrag von $\Delta E_0 = 4.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Verglichen mit **1** ist die Energie der Wasserstoffbrücke um 0.29 eV niedriger. In Tabelle 7.20 sind Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von 2-Allyl-4-aminophenol (**10**) aufgeführt. Aus technischen Gründen konnte kein PE-Spektrum von **10** aufgenommen werden.

Tab. 7.20: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-4-aminophenol (**10**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	
	8.31	5.29	7.20	8.32	5.33	7.23	$\pi_3(\text{Ph})$
	9.74	6.79	8.69	9.72	6.74	8.63	$\pi_2(\text{Ph})$
	10.35	7.60	9.49	9.94	7.03	8.92	$\pi(\text{C}=\text{C})$
	10.49	7.81	9.71	10.53	7.88	9.78	$n(\text{NH}_2)$
	14.50	9.15	11.05	12.74	9.29	11.18	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-45.74			-40.71			
E_0		-479.5733537			-479.390899		
E_r		0.00			4.20		
M^+		-479.309042			-479.307130		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.90 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.89 \text{ eV}$$

Die Amino-Gruppe kann über den induktiven Effekt Elektronen anziehen, andererseits kann sie aber durch ihr freies Elektronenpaar als Donor wirken. Vermutlich überwiegt bei der Amino-Gruppe überwiegt der Resonanzeffekt den induktiven Einfluss, dadurch wird gemäß B3LYP das $\pi_3(\text{Ph})$ -Orbital um 0.90 eV und das $\pi_2(\text{Ph})$ -Orbital um 0.11 eV destabilisiert. Nach PM3 wird das $\pi_3(\text{Ph})$ -Orbital um 0.80 eV destabilisiert, während das $\pi_2(\text{Ph})$ -Orbital keinen Unterschied zeigt.

Die Energie der intramolekularen Wasserstoffbrücke ΔE_0 in **10** zeigt einen um 0.29 kJ mol⁻¹ kleineren Wert im Vergleich zu **1**, somit führt die Amino-Gruppe zur Verminderung der Energie der intramolekularen Wasserstoffbrücke.

Da von 2-Allyl-4-aminoanisol (**20**) kein PE-Spektrum aufgenommen werden konnte, werden in Tabelle 7.21 nur Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie zusammengestellt. Das Orbital $\pi_3(\text{Ph})$ wird gegenüber dem 2-Allylanisol (**11**) um 0.74 eV (PM3) bzw. 0.66 eV (B3LYP) destabilisiert, während $\pi_2(\text{Ph})$ keinen signifikanten Unterschied zeigt.

Tab. 7.21: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹] und Gesamtenergie E_0 [au] von 2-Allyl-4-aminolanisol (**20**).

IP	$-e^{PM3}$	$-e^{B3LYP}$	$IP^{B3LYP[a]}$	Zuordnung
	8.31	5.46	6.97	$\pi_3(Ph)$
	9.66	6.76	8.72	$\pi_2(Ph)$
	10.06	7.05	8.56	$\pi(C=C)$
	10.44	7.15	8.66	$n(NH_2)$
	12.01	9.09	10.06	$n_\pi(O)$
ΔH_f	-12.14			
E_0	-518.873816			
M^{+}	-518.617279			

$$[a] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.51 \text{ eV}$$

7.11 α -Methyl-2-allylphenol

Aus messtechnischen Gründen konnte von den Verbindungen **21** - **23** kein PE-Spektrum aufgenommen werden. Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von α -Methyl-2-allylphenol (**21**) sind in Tabelle 7.22 zusammengestellt.

Tab. 7.22: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von α -Methyl-2-allylphenol (**21**).

IP	a $-e^{PM3}$	a $-e^{B3LYP}$	a $IP^{B3LYP[a]}$	b $-e^{PM3}$	b $-e^{B3LYP}$	b $IP^{B3LYP[b]}$	Zuordnung
	9.08	6.17	8.10	9.11	6.24	8.10	$\pi_3(Ph)$
	9.71	6.86	8.79	9.71	6.80	8.66	$\pi_2(Ph)$
	10.49	7.71	9.64	10.15	7.22	9.08	$\pi(C=C)$
	12.33	8.97	10.90	12.48	9.04	10.90	$n_\pi(O)$
ΔH_f	-60.52		-49.01				
E_0	-463.531098				-463.528084		
E_r	0.00				6.77		
M^{+}	-463.230874				-463.230316		

$$[a] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.93 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{B3LYP} = -e^{B3LYP} + 1.86 \text{ eV}$$

Nach PM3 wird das geschlossene gegenüber dem offenen Konformer um einen Beitrag von $\Delta\Delta H_f = 11.51 \text{ kJ mol}^{-1}$, gemäß B3LYP um einen Betrag von $\Delta E_0 = 6.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Verglichen mit **1** steigt die Energie der intramolekularen Wasserstoffbrücke um 2.28 kJ mol^{-1} . Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch den induktiven Effekt der Methyl-Gruppe die Basizität der ethylenischen C=C-Bindung ansteigt. Das MO $\pi(\text{C}=\text{C})$ in der geschlossenen Konformation wird um 0.78 eV (PM3) bzw. 0.91 eV (B3LYP) stabilisiert, während $n_\pi(\text{O})$ um 0.15 eV (PM3) bzw. 0.07 eV (B3LYP) destabilisiert wird.

7.12 β -Methyl-2-allylphenol

Die Gesamtenergie der Konformeren von β -Methyl-2-allylphenol **22a** und **22b** unterscheiden sich um 7.58 kJ mol^{-1} , die Bildungsenthalpie um kJ mol^{-1} zugunsten der geschlossenen Konformation. Verglichen mit **1**, ist die Energie der Wasserstoffbrücke um 2.71 kJ mol^{-1} höher. Somit wird durch die Einführung der Methyl-Gruppe auch in β -Stellung der Allylkette die Wasserstoffbrücke verstärkt. Betrachtet man das MO $\pi(\text{C}=\text{C})$ in beiden Konformeren, so findet man $\epsilon = 0.35 \text{ eV}$ (PM3) und $\epsilon = 0.40 \text{ eV}$ (B3LYP). Die Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von α -Methyl-2-allylphenol (**21**) sind in Tabelle 7.23 zusammengestellt.

Tab. 7.23: Orbitalenergien $-\epsilon$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von β -Methyl-2-allylphenol (**22**).

<i>IP</i>	a $-\epsilon^{\text{PM3}}$	a $-\epsilon^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-\epsilon^{\text{PM3}}$	b $-\epsilon^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
	9.07	6.16	8.12	9.09	6.26	8.11	$\pi_3(\text{Ph})$
	9.71	6.88	8.84	9.69	6.69	8.54	$\pi_2(\text{Ph})$
	10.18	7.36	9.32	9.83	6.96	8.81	$\pi(\text{C}=\text{C})$
	12.28	9.07	11.03	12.48	9.13	10.98	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-81.05			-73.47			
E_0		-463.536661			-463.533865		
E_r		0.00			7.20		
M^+		-463.238414			-463.235207		

$$[a] IP^{\text{B3LYP}} = -\epsilon^{\text{B3LYP}} + 1.96 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{\text{B3LYP}} = -\epsilon^{\text{B3LYP}} + 1.85 \text{ eV}$$

7.13 g-Methyl-2-allylphenol

In γ -Methyl-2-allylphenol (**23**) wurde neben der Konformationsisomerie auch die Konfigurationsisomerie bezüglich der ethylenischen C=C-Bindung untersucht. Sowohl in der geschlossenen als auch in der offenen Form sind die *trans*-Isomere energetisch günstiger. Die Gesamtenergie von **23a** und **23b** unterscheidet sich um 6.02 kJ mol^{-1} , die Bildungsenthalpie um 7.10 kJ mol^{-1} zugunsten der geschlossenen Konformation. Auch hier gilt: durch die Einführung der Methyl-Gruppe wird die ethylenische C=C-Bindung ein bessere Akzeptor und damit steigt die Stärke der Brücke. Nach PM3 ist $\Delta e(\text{C}=\text{C})$ gleich 0.47 eV und nach B3LYP gleich 0.38 eV . Die Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von γ -Methyl-2-allylphenol (**23**) sind in Tabelle 7.24 aufgeführt.

Tab. 7.24: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol $^{-1}$], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol $^{-1}$] der zwei Konformeren von γ -Methyl-2-allylphenol (**23**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
	9.05	6.11	8.04	9.09	6.19	7.97	$\pi_3(\text{Ph})$
	9.68	6.80	8.73	9.73	6.59	8.37	$\pi_2(\text{Ph})$
	10.08	7.29	9.22	9.61	6.91	8.69	$\pi(\text{C}=\text{C})$
	12.28	9.01	10.94	12.45	9.10	10.88	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-86.06			-78.96			
E_0		-463.536835			-463.534540		
E_r		0.00			6.02		
M^{+}		-463.241225			-463.241231		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.93 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.78 \text{ eV}$$

7.14 2-Allyl-6-chlorphenol

Im 2-Allyl-6-chlorphenol (**24**) sind zwei miteinander konkurrierende Wasserstoffbrücken zu erwarten: OH--- π und OH---Cl. Zur Untersuchung von **24** auf intramolekulare Wasserstoffbrücken

wurden entsprechende Strukturen mittels der quantenchemischen Rechenmethoden PM3 und B3LYP überprüft und das PE-Spektrum aufgenommen.

Die berechneten geometrischen Strukturen der zwei stabilen Konformeren, sowie die absoluten Energien sind in der Abbildung 7.6 dargestellt. Durch den Vergleich der absoluten Energien lässt sich die Konformation **24b** mit einer OH---Cl-Wasserstoffbrücke als die stabilste Konformation feststellen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Chloratom ein besserer Akzeptor ist als die ethylenische C=C-Doppelbindung. Gemäß B3LYP wird der Konformer **24b** um einen Betrag von $\Delta E_0 = 8.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert. Die folgende Tabelle 7.25 enthält die aus den PE-Spektren ermittelten Ionisationspotentiale von **24**.

Tab. 7.25: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-6-chlorphenol (**24**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
8.63	8.98	6.37	8.25	9.19	6.52	8.35	$\pi_3(\text{Ph})$
9.08	9.53	6.90	8.78	9.60	6.96	8.79	$\pi_2(\text{Ph})$
9.75	10.63	7.89	9.77	10.15	7.23	9.06	$\pi(\text{C}=\text{C})$
11.23	10.25	8.39	10.27	10.87	9.18	11.01	$n_{\pi'}(\text{Cl})$
11.38	11.17	8.99	10.87	11.43	9.20	11.03	$n_{\pi}(\text{Cl})$
11.73	12.85	9.53	11.41	12.89	9.70	11.53	$n_{\pi}(\text{O})$
ΔH_f	-65.49			-63.66			
E_0		-883.805018			-883.808209		
E_r		8.37			0.00		
M^+		-883.501373			-883.501088		

$$[a] IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.88 \text{ eV}$$

$$[b] IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.83 \text{ eV}$$

Die PE-Spektren wurden mit Ergebnissen aus den quantenchemischen Rechnungen interpretiert. Sowohl die DFT- als auch PM3-Methode geben die richtige Reihenfolge der Orbitale wieder. Die semiempirische Rechenmethode zeigt zwischen Orbitalenergien und

Ionisationspotentialen Abweichungen, die bei $n_p(\text{O})$ mit 1.16 eV die größte Differenz aufweist, während die größte Abweichung bei den korrigierten Werten nach B3LYP unterhalb von 0.32 eV liegt.

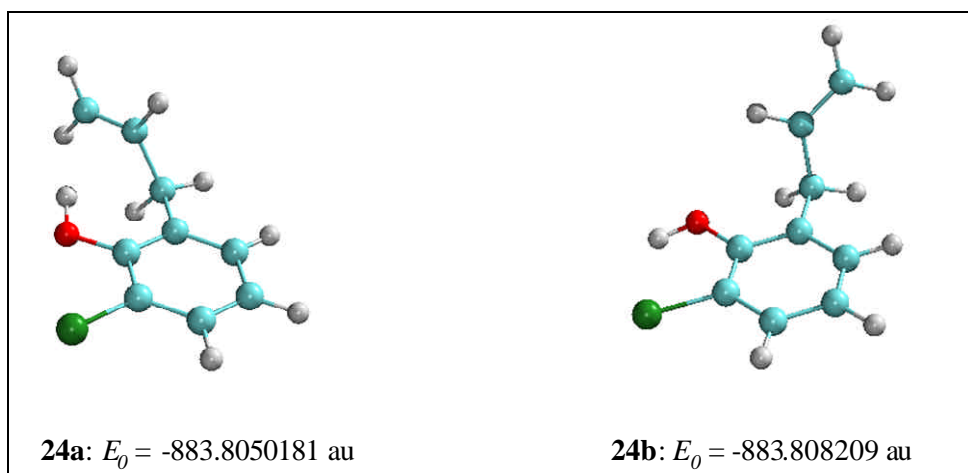


Abb. 7.6: Berechnete Strukturen der Konformere von **24** (B3LYP/6-31+G**)

7.15 2-Allyl-6-methoxyphenol

Ähnlich wie beim **24** sind bei 2-Allyl-6-methoxyphenol (**25**) zwei miteinander konkurrierende Wasserstoffbrücken zu erwarten. Vergleicht man die mit B3LYP berechneten Gesamtenergie E_0 , so ergibt sich die stabilste Konformation mit einer OH---O-Wasserstoffbrücke, da das Sauerstoffatom wiederum ein bessere Akzeptor ist als die ethylenische C=C-Doppelbindung. Die Abbildung 7.7 zeigt die berechneten geometrischen Strukturen der zwei stabilen Konformeren mit den absoluten Energien.

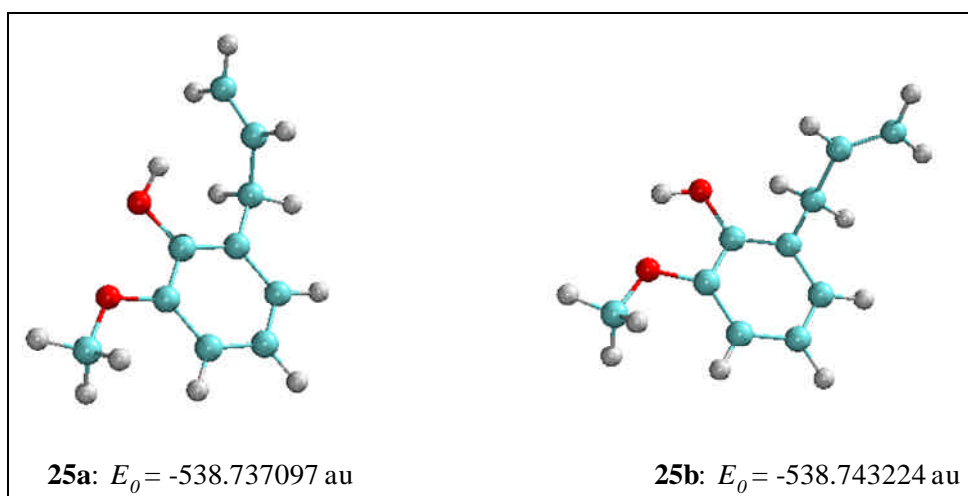


Abb. 7.7: Berechnete Strukturen der Konformere von **25** (B3LYP/6-31+G**)

Tab. 7.26: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von 2-Allyl-6-methoxyphenol (**25**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
8.07	8.72	5.73	7.59	8.86	5.90	7.76	$\pi_3(\text{Ph})$
8.60	9.44	6.49	8.35	9.42	6.50	8.36	$\pi_2(\text{Ph})$
9.53	10.51	7.64	9.50	10.03	7.00	8.86	$\pi(\text{C}=\text{C})$
10.77	11.68	8.96	10.82	11.76	8.80	10.66	$n_\pi(\text{O})(\text{OCH}_3)$
10.88	12.44	9.16	11.02	12.71	9.36	11.22	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-186.71			-186.43			
E_0		-538.737097			-538.743224		
E_r		0.00			16.08		
M^+		-538.458043			-538.457493		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.86 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.86 \text{ eV}$$

Das PE-Spektrum zeigt fünf Banden bis 11.00 eV, die Molekülorbitalen zugeordnet werden können. Die Ionisationspotenziale, Orbitalenergien und Zuordnungen sind in Tabelle 7.26 angegeben. Die B3LYP-Methode liefert sowohl für **25** gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Werten mit Abweichungen bis zu 0.40 eV, während die semiempirische Methode bei $n_\pi(\text{O})$ mit 1.56 eV die größte Abweichung aufweist.

7.16 (2-Allyl-phenyl)-methyl-amin

Die PM3-Strukturen von (2-Allyl-phenyl)-methyl-amin (**26**) wurden der B3LYP-Optimierung (Basissatz 6-31+G**) unterworfen. Die Abbildung 7.8 zeigt die berechneten geometrischen Strukturen der zwei stabilen Konformeren mit den absoluten Energien. Die Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von **26** sind in Tabelle 7.27 aufgeführt.

Nach PM3 wird das geschlossene Konformer **26a** gegenüber dem offenen Konformer um einen Beitrag von $\Delta\Delta H_f = 1.35 \text{ kJ mol}^{-1}$, gemäß B3LYP um einen Betrag von $\Delta E_0 = 8.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilisiert.

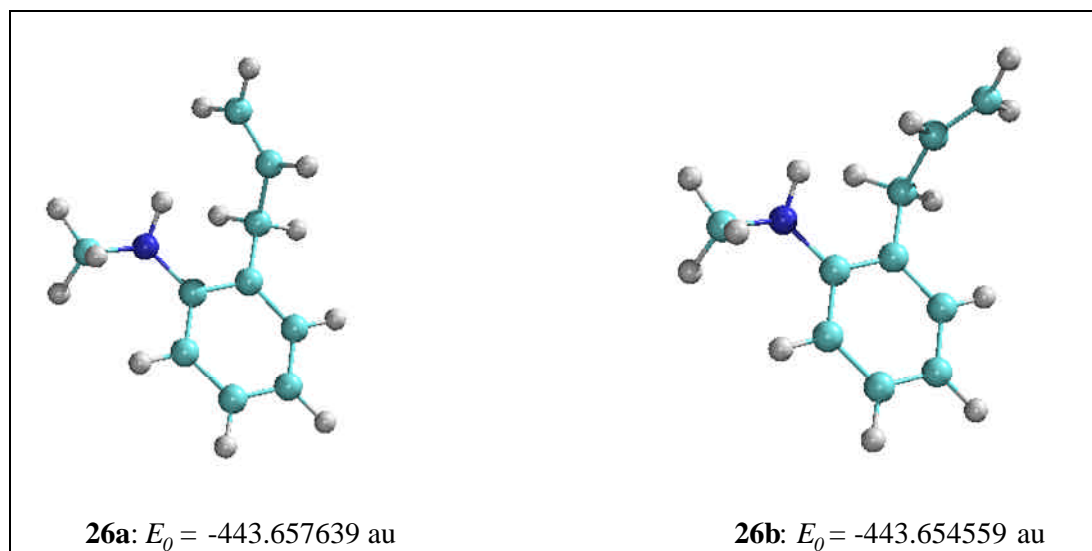


Abb. 7.8: Berechnete Strukturen der Konformere von **26** (B3LYP/6-31+G**)

Tab. 7.27: Orbitalenergien $-e$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol $^{-1}$], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol $^{-1}$] der zwei Konformeren von (2-Allyl-phenyl)-methyl-amin (**26**).

<i>IP</i>	a $-e^{\text{PM3}}$	a $-e^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-e^{\text{PM3}}$	b $-e^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
	8.45	5.49	7.31	8.51	5.47	7.27	$\pi_3(\text{Ph})$
	9.58	6.60	8.42	9.56	6.63	8.43	$\pi_2(\text{Ph})$
	10.34	7.39	9.21	10.28	7.23	9.03	$\pi(\text{C}=\text{C})$
	10.68	8.03	9.85	10.65	8.11	10.91	n(N)
ΔH_f	137.99			139.34			
E_0		-443.657639			-443.654559		
E_r		0.00			8.09		
M^+		-443.390416			-443.386893		

$$^{[a]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.82 \text{ eV}$$

$$^{[b]}IP^{\text{B3LYP}} = -e^{\text{B3LYP}} + 1.80 \text{ eV}$$

7.17 N-(2-Allyl-phenyl)-acetamid

Zur theoretischen Untersuchung von N-(2-Allyl-phenyl)-acetamid (**27**) auf intramolekulare Wasserstoffbrücken wurden entsprechende Strukturen mittels Kraftfeldrechnungen (MMX-Kraftfeld), sowie den quantenchemischen Rechenmethoden PM3 und B3LYP überprüft. In Abbildung 7.10 sind die berechneten Strukturen der Konformere von **27** dargestellt. Die Orbitalenergien, Bildungsenthalpie und Gesamtenergie von **27** sind in Tabelle 7.28 zusammengestellt.

Die Donorstärke der Amid-Gruppe kann durch die Stabilisierung der zwitterionischen Resonanzform steigen (Abb. 7.9). Die neutrale Form dominiert immer, allerdings erhöhen die Wasserstoffbrücken das Gewicht der zwitterionischen Form. Es stellte sich die Frage, ob dadurch die Stärke der NH--- π - Wasserstoffbrücke beeinflusst wird.

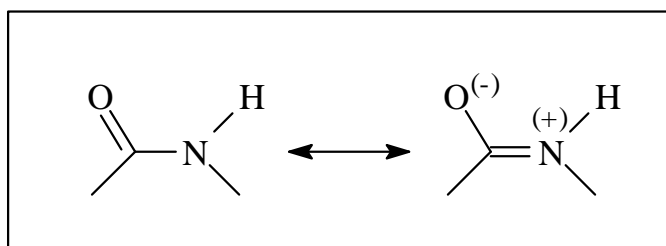


Abb. 7.9: Resonanzformen der Amid-Gruppe.

Die geschlossene Konformation stellt die bevorzugte Konformation des Moleküls dar. Die Gesamtenergien von **27a** und **27b** unterscheiden sich um 7.91 kJ mol^{-1} , die Bildungsenthalpien um 3.19 kJ mol^{-1} zugunsten der geschlossenen Konformation.

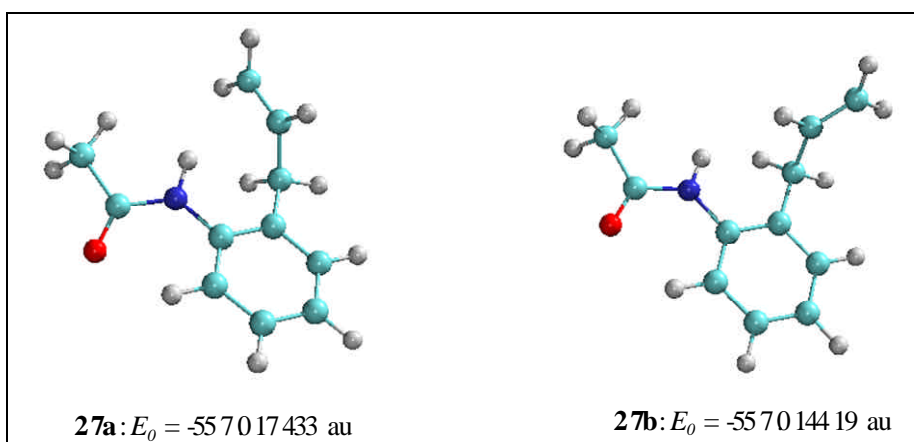


Abb. 7.10: Berechnete Strukturen der Konformere von **27** (B3LYP/6-31+G**)

Während die Orbitale $\pi_3(\text{Ph})$ und $\pi_2(\text{Ph})$ von **26a** und **26b** keinen großen Unterschied zeigen (PM3: $\epsilon = 0.02\text{-}0.06$ eV, B3LYP $\epsilon = 0.07\text{-}0.15$ eV), wird das MO $\pi(\text{C}=\text{C})$ in der geschlossenen Konformation um 0.10 eV (PM3) bzw. 0.21 eV (B3LYP) stabilisiert. Dieser Energieunterschied wird dadurch erklärt, dass die π -Bindung durch die Ausbildung der intramolekularen NH--- π -Wasserstoffbrücke stabilisiert wird.

Tab. 7.28: Orbitalenergien $-\epsilon$ [eV], Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ mol⁻¹], Gesamtenergie E_0 [au] und relative Energie E_r [kJ mol⁻¹] der zwei Konformeren von N-(2-Allyl-phenyl)-acetamid (**27**).

<i>IP</i>	a $-\epsilon^{\text{PM3}}$	a $-\epsilon^{\text{B3LYP}}$	a $IP^{\text{B3LYP[a]}}$	b $-\epsilon^{\text{PM3}}$	b $-\epsilon^{\text{B3LYP}}$	b $IP^{\text{B3LYP[b]}}$	Zuordnung
	8.86	6.39	8.07	8.92	6.24	7.99	$\pi_3(\text{Ph})$
	9.67	6.83	8.51	9.65	6.90	8.65	$\pi_2(\text{Ph})$
	10.51	7.33	9.01	10.41	7.12	8.87	$\pi(\text{C}=\text{C})$
	10.68	7.47	9.15	10.65	7.78	9.53	n(N)
	10.86	8.22	9.90	10.88	8.41	10.16	$n_\pi(\text{O})$
ΔH_f	-29.67			-26.48			
E_0		-557.017433			-557.014419		
E_r		0.00			7.91		
M^+		-556.723271			-556.720347		

$$[a]IP^{\text{B3LYP}} = -\epsilon^{\text{B3LYP}} + 1.68 \text{ eV}$$

$$[b]IP^{\text{B3LYP}} = -\epsilon^{\text{B3LYP}} + 1.75 \text{ eV}$$

8 IR-Spektroskope

Die Änderung der OH-Streckschwingung ist ein Beweis für die Wasserstoffbrückenbindung. Über die Form und Bandenlage der O-H-Valenzschwingung kann durch Verdünnungsreihen in unpolaren Lösungsmitteln zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken unterschieden werden. Von den 4-substituierten 2-Allylphenolen **1-9** wurden Verdünnungsreihen in Chloroform aufgenommen. Als Beispiele sind die mit einer Schichtdicken von 1.00 cm aufgenommene IR-Spektren von 2-Allylphenol (**1**), 2-Allyl-4-methylphenol (**2**) und 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) in der Abbildung 8.1 abgebildet.

Die Spektren zeigen bei ca. 3600 cm^{-1} eine scharfe und bei ca. 3530 cm^{-1} eine breite Bande, die der freien bzw. intramolekular verbrückten O-H-Schwingung zuzuordnen sind. $\Delta n_{\text{OH}}(\text{e})$ ist die Differenz zwischen den beiden Banden. Vergleicht man die dargestellten Spektren untereinander, so ist festzustellen, dass $\Delta n_{\text{OH}}(\text{e})$ bei **2** kleiner und bei **9** größer als in **1** ist.

Um berechnete $\Delta n_{\text{OH}}(\text{t})$ zu bestimmen, wird die Frequenz der O-H-Streckschwingung in der geschlossenen und der offenen Form betrachtet. Δn_{OH} ist eine für die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung charakteristische Größe.^[1, 119, 120] Die gemessenen und berechneten Frequenzen von 4-substituierten 2-Allylphenolen sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

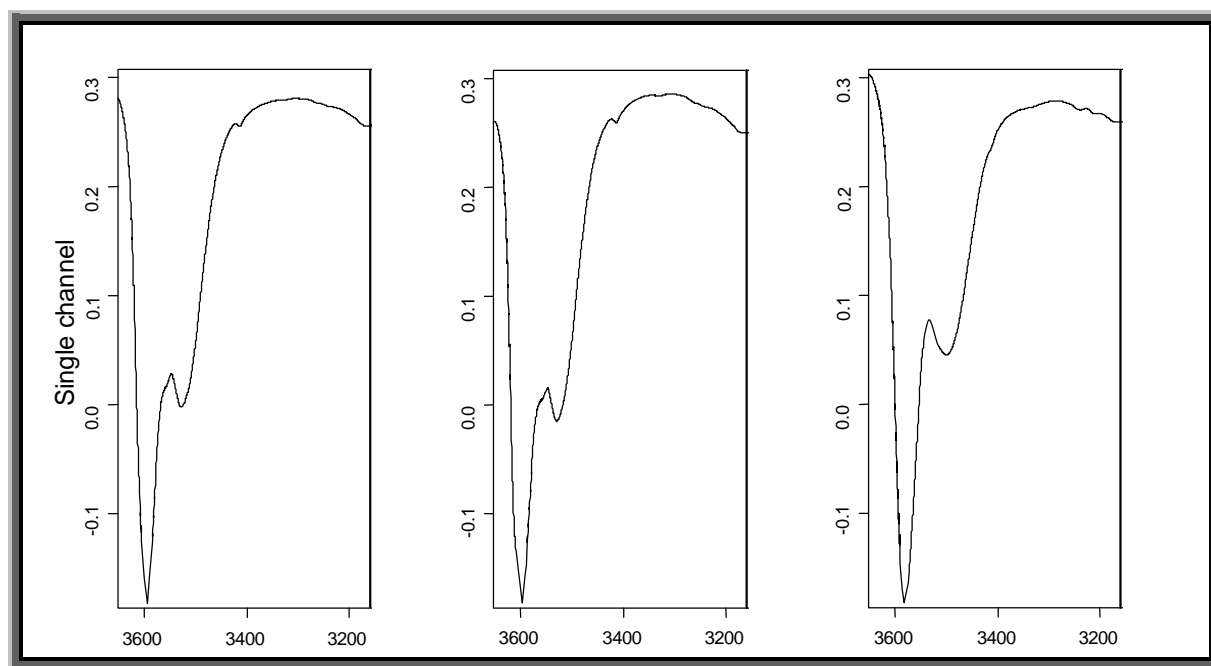


Abb. 8.1: Von links nach rechts, IR-Spektrum der Verbindungen **1**, **2** und **9**. Konzentration 0.007 m, Schichtdicke 1.00 cm.

Tab. 8.1: Gemessene (e) und berechnete(t) Frequenzen [cm^{-1}] von 4-substituierten 2-Allylphenolen.

R	Nr.	OH _{frei} (e)	OH _{ass} (e)	$\Delta n_{\text{OH}}(\text{e})$	OH _{frei} (t)	OH _{ass} (t)	$\Delta n_{\text{OH}}(\text{t})$
H	1	3600	3529	71	3832.04	3738.14	93.9
CH ₃	2	3597	3527	70	3833.31	3743.03	90.2
OCH ₃	3	3600	3528	72	3838.33	3743.93	94.4
OC ₂ H ₅	4	3599	3528	71	3838.52	3744.83	93.6
CN	5	3585	3505	80	3826.06	3712.18	111.3
Cl	6	3597	3523	74	3832.72	3731.54	101.1
Br	7	3595	3521	74	3832.08	3729.79	102.2
COCH ₃	8	3584	3505	79	3825.77	3714.72	111.0
NO ₂	9	3580	3498	82	3823.98	3701.02	122.9

Durch IR-Spektroskopie lässt sich feststellen, dass 4-substituierte 2-Allylphenole miteinander konkurrierende inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Die intermolekulare Assoziation ist in der reinen Substanz und in Lösung bei höheren Konzentrationen eindeutig bevorzugt, während die intramolekulare Assoziation erst bei hoher Verdünnung im IR erkennbar wird. Die Ergebnisse werden in Kapitel 11 analysiert.

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31+G** bezüglich der Frequenzberechnung machen zu können, wird, wie in Abbildung 8.2 dargestellt, eine lineare Regression zwischen den gemessenen und den berechneten Frequenzdifferenzen durchgeführt. Die Analyse liefert einen Korrelationskoeffizienten R^2 von 0.965, also gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

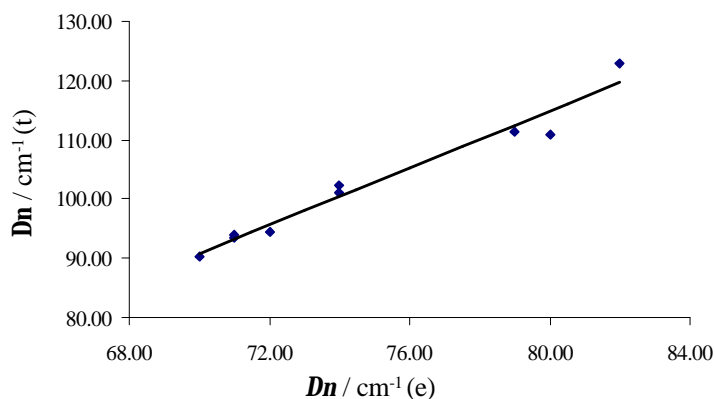


Abb. 8.2: Lineare Regression zwischen den gemessenen und den berechneten Frequenzdifferenzen.

9 ^1H -NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen **1** bis **9** sowie **11** bis **18** wurden Lösungs-NMR-spektroskopisch in CDCl_3 untersucht. Um die Frage zu klären, ob die Ausbildung der intramolekularen $\text{OH} \cdots \pi$ -Wasserstoffbrücken an der Protonen der allylischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung durch ^1H -NMR-Spektroskopie zugänglich ist, werden die chemische Verschiebungen der entsprechenden Protonen betrachtet (Abb. 9.1). In Tabelle 10.2 sind die chemischen Verschiebungen der Protonen H^a und H^b von 4-substituierten 2-Allylphenolen und den entsprechenden Anisolen aufgeführt. $?d(\text{H})$ ist die Differenz der chemischen Verschiebung.

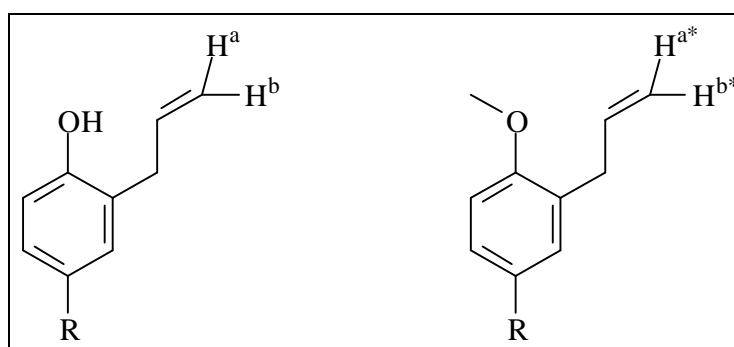


Abb. 9.1: Die betrachteten Protonen der ethylenischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

Tab. 9.1: $d(\text{H})$ -Werte [ppm] und daraus resultierende Assoziationsverschiebung $?d(\text{OH})$.

R	4-substituierte 2-Allylphenole				4-substituierte 2-Allylanisole			
	Nr.	$d(\text{H}^a)$	$d(\text{H}^{a*})$	$?d(\text{H})$	Nr.	$d(\text{H}^b)$	$d(\text{H}^{b*})$	$?d(\text{H})$
H	1	5.10	5.06	0.04	11	5.14	5.08	0.06
CH_3	2	5.13	5.06	0.07	12	5.14	5.08	0.06
OCH_3	3	5.10	5.05	0.05	13	5.12	5.07	0.04
OC_2H_5	4	5.10	5.07	0.03	14	5.11	5.09	0.04
CN	5	5.14	5.07	0.07	15	5.19	5.11	0.08
Cl	6	5.11	5.06	0.05	16	5.16	5.08	0.08
Br	7	5.11	5.07	0.04	17	5.17	5.09	0.08
COCH_3	8	5.12	5.06	0.05	18	5.17	5.11	0.06
NO_2	9	5.09	5.02	0.05	19	5.13	5.04	0.09

Aus den Daten geht hervor, dass alle vermessenen Protonen vergleichbare chemische Verschiebungen zeigen. Die Assoziationsverschiebungen sind kleiner als 1 ppm, somit ist die ^1H -NMR-Spektroskopie für die Untersuchung von schwachen Wasserstoffbrücken nicht geeignet, da die Verschiebungen auch von Substituenten verursacht werden können.

10 Strukturanalysen

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Strukturanalysen wurden mit der Zielstellung durchgeführt, präzise und umfassende Informationen sowohl über die Geometrie der jeweiligen Einzelmoleküle (Molekülstruktur) als auch ihre Packung im Kristallverband (Kristallstruktur) zu erhalten. Die Kenntnis der Molekülstruktur ist für theoretische Untersuchungen von Interesse. Aus den Kristallstrukturen kann man Vorstellungen über bevorzugte intermolekulare Kontakte und zur Erzielung hoher Packungsdichten günstige Molekülpackungen ableiten.

Die geometrischen Strukturen von 2-Allyl-4-chlorphenol (**6**), 2-Allyl-4-bromphenol (**7**) und 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) werden behandelt. Von diesen Verbindungen waren bislang keine Röntgenstrukturanalysen bekannt.

Das 2-Allyl-4-chlorphenol (**6**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle. In Abbildung 10.1 ist die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur gezeigt. Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind im Kap. 13 beschrieben.

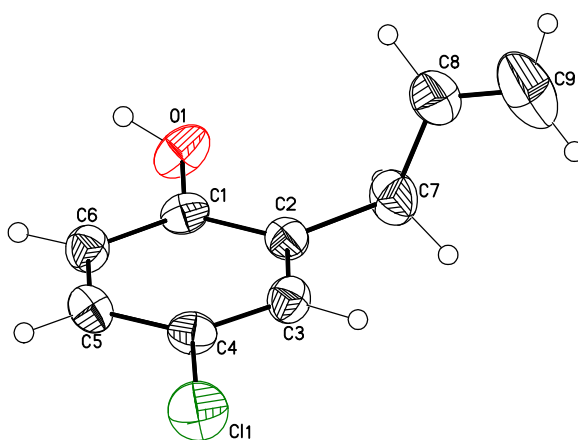


Abb. 10.1: Molekülstruktur von **6** im Kristall

Das Molekül verfügt über einen Donor und vier Akzeptoren für Wasserstoffbrücken. Es stellte sich daher die Frage, welche Wasserstoffbrücken im festen Zustand ausgebildet werden. Für Phenole ergibt sich die Besonderheit, dass mit der Hydroxy-Gruppe ein starker Wasserstoffbrückendonator im System enthalten ist, der zunächst die Packung bestimmt. Dementsprechend werden meist intermolekulare Wechselwirkungen der Hydroxy-Gruppen realisiert. Die Packung der Moleküle zeigt, dass jede Hydroxy-Gruppe gleichzeitig als Donor und Akzeptor für intermolekulare OH---O-

Wasserstoffbrücken fungiert, während elektronenreiche π -Systeme und einsame Elektronenpaare am Chloratom nicht an Assoziatstrukturen beteiligt sind.

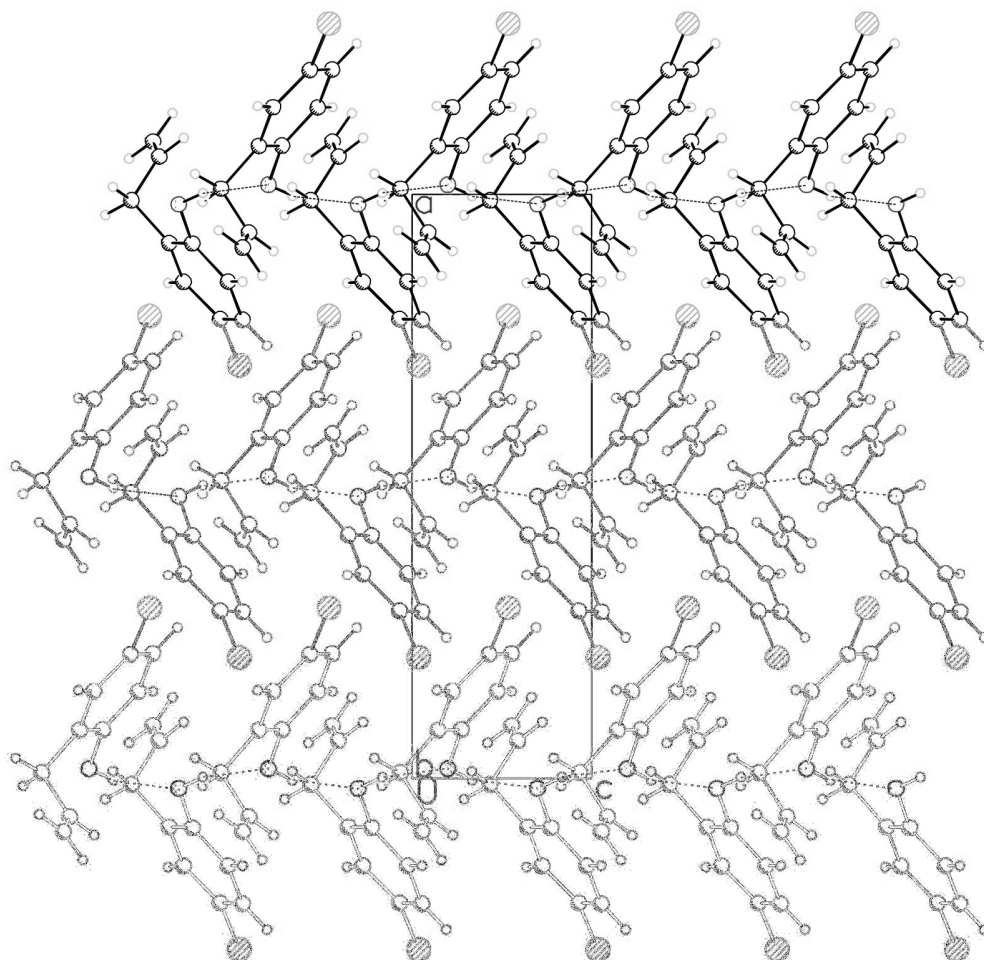


Abb. 10.2: Packung der Moleküle von **6** im Kristall.

Zum Vergleich der berechneten und der mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturen werden die Bindungslängen der berechneten offenen Konformation **6b** herangezogen (Tabelle 10.1), die strukturell am besten der im Kristall vorliegenden Konformation entspricht.

Betrachtet man die Torsionswinkel der Allylkette in der Gasphase und in kristallinen Zustand, so erkennt man zwei voneinander unterschiedliche Konformationen.

Tab. 10.1: Ausgewählte Strukturparameter, Bindungslängen [pm] und Winkel [°], von 2-Allyl-4-chlorphenol (**6**) nach RSA, sowie berechnete Werte von **6b** (nach PM3 und B3LYP+G**).

Strukturparameter	RSA	PM3	B3LYP
O–H	94.9	94.9	96.6
C(1)–O(1)	138.4	136.9	137.5
C(2)–C(7)	151.6	149.6	151.8
C(7)–C(8)	149.3	149.1	151.2
C(8)–C(9)	128.6	132.8	133.6
C(4)–Cl(1)	174.9	188.7	176.1
C(1)–O–H	120.2	107.8	110.0
C(2)–C(1)–O–H	151.0	177.4	178.8
C(1)–C(2)–C(7)–C(8)	-91.3	85.4	79.6
C(2)–C(7)–C(8)–C(9)	-117.2	130.5	121.1

Die Röntgenstrukturanalyse von 2-Allyl-4-bromphenol (**7**) ergibt wie bei **6** die orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Auch in diesem Falle werden OH---O-Wasserstoffbrücken ausgebildet (Abb. 10.3).

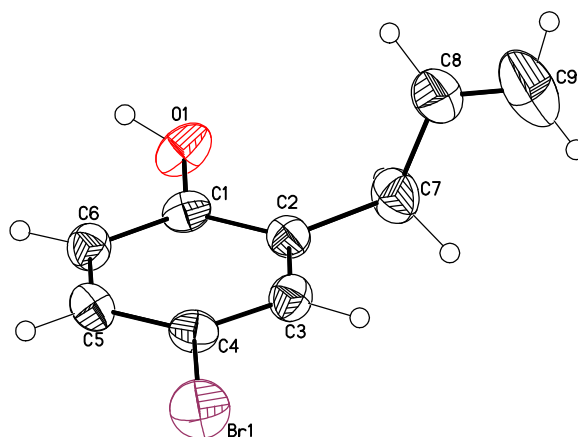


Abb. 10.3: Molekülstruktur von **7** im Kristall

Ein Vergleich der gemessenen mit den berechneten Strukturen zeigt, dass das auch im Falle von **7** in der Gasphase und in kristallinen Zustand unterschiedliche Konformationen zu finden sind (Tab. 10.2).

Tab. 10.2: Ausgewählte Strukturparameter, Bindungslängen [pm] und Winkel [°], von 2-Allyl-4-bromphenol (**7**) nach RSA, sowie berechnete Werte von **7b** (nach PM3 und B3LYP+G**).

Strukturparameter	RSA	PM3	B3LYP
O–H	85.5	94.9	96.6
C(1)–O(1)	138.1	136.8	137.4
C(2)–C(7)	151.7	149.6	151.7
C(7)–C(8)	148.7	149.1	151.2
C(8)–C(9)	128.8	132.8	133.7
C(4)–Br(1)	190.1	186.7	190.8
C(1)–O–H	119.3	107.8	110.0
C(2)–C(1)–O–H	-158.2	177.2	178.8
C(1)–C(2)–C(7)–C(8)	98.6	84.8	79.6
C(2)–C(7)–C(8)–C(9)	118.4	129.5	121.1

Die Röntgenstrukturanalyse von 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) ergibt die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle (Abb. 8.4). Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind in Kap. 13 beschrieben.

Die Packung der Moleküle zeigt eine äußerst interessante Struktur, die durch intermolekulare OH---O-Wasserstoffbrücken und durch kurze H---H-Wechselwirkungen verursacht wird, wie in Abb. 10.5 dargestellt.

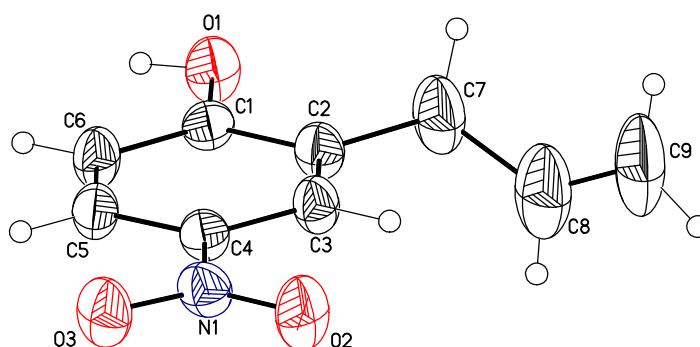


Abb. 10.4: Molekülstruktur von **9** im Kristall

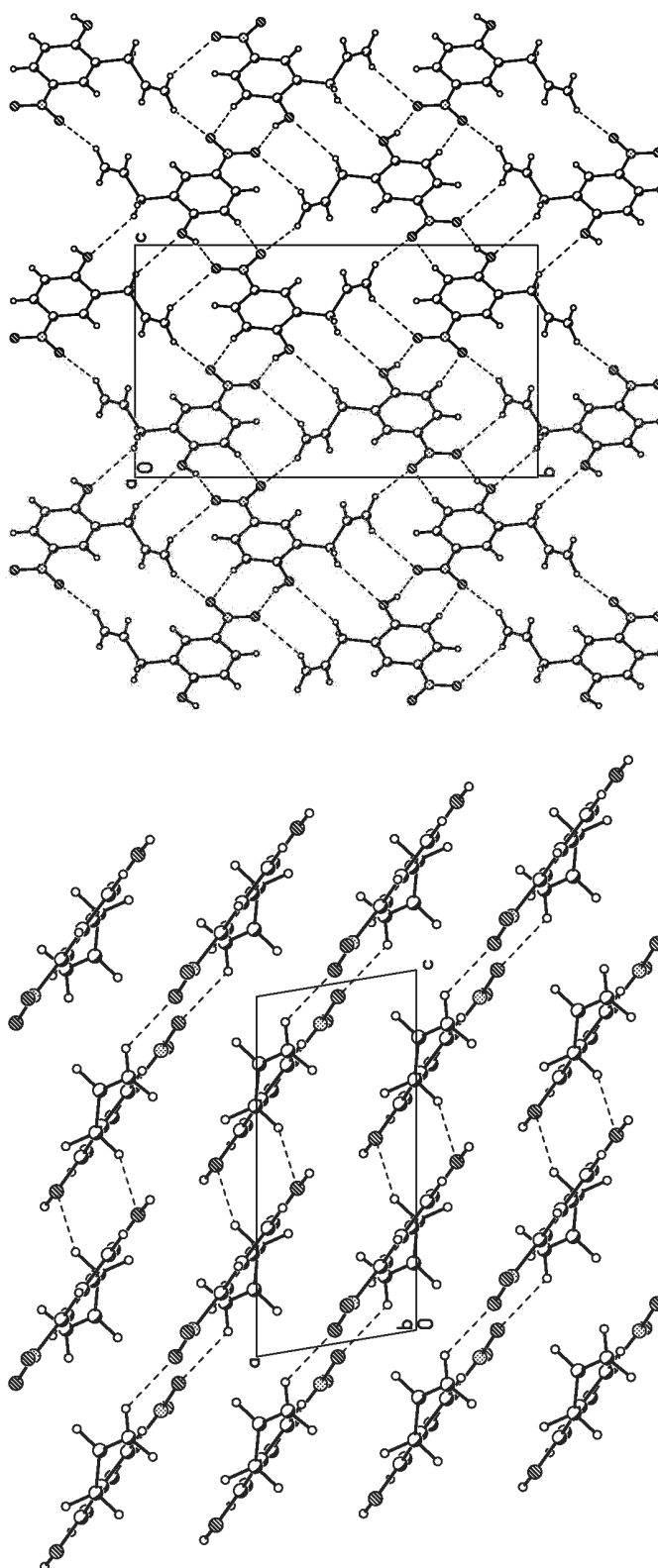


Abb. 10.5: Packung der Moleküle von **9** im Kristall.

Es ist gut zu erkennen, dass die Moleküle parallel übereinander ausgerichtet und gegeneinander verschoben sind. Dabei fungiert die Hydroxy-Gruppe als Donor und die Nitro-Gruppe als Akzeptor für intermolekulare Wasserstoffbrücken. Zusätzlich tritt der aromatische C(6)–H-Donor in Wechselwirkung mit der Nitro-Gruppe.

Die Tabelle 10.3 enthält ausgewählte Strukturparameter aus der Röntgenstrukturanalyse für **9**, die mit den theoretischen Daten der berechneten Konformation **9b** verglichen werden.

Tab. 10.3: Ausgewählte Strukturparameter: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von 2-Allyl-4-nitrophenol (**9**) nach RSA, sowie berechnete Werte von **9b** (nach PM3 und B3LYP+G**).

Strukturparameter	RSA	PM3	B3LYP
O–H	93.2	95.0	96.7
C(1)–O(1)	135.3	136.2	136.5
C(2)–C(7)	152.1	149.8	151.8
C(7)–C(8)	146.9	149.1	151.2
C(8)–C(9)	126.8	132.8	133.5
C(4)–N(1)	143.8	149.2	146.4
N(1)–O(2)	123.0	121.6	123.4
N(1)–O(3)	124.7	121.6	123.4
C(1)–O–H	117.9	108.3	110.5
C(2)–C(1)–O–H	171.2	178.2	179.0
C(1)–C(2)–C(7)–C(8)	206.2	86.1	79.1
C(2)–C(7)–C(8)–C(9)	244.8	124.9	119.8

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in kristallinen Zustand von **6**, **7** und **9** intermolekulare O–H---O-Wasserstoffbrücken zu interessanten Strukturen führen. Intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücken treten hierbei nicht auf.

11 Korrelationsanalyse

Die wichtigste für die vorliegende Arbeit gestellte Aufgabe bestand darin, die Konformationsanalysen von 4-substituierten 2-Allylphenolen durchzuführen und den Einfluss der Substituenten auf die OH--- π -Wasserstoffbrücke zu untersuchen. Die eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung charakterisierenden Größen sind die Differenz der Gesamtenergie ΔE_r von geschlossener und offener Konformation, definiert als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke, die Wellenzahlverschiebung der Valenzschwingungsbande der Hydroxy-Gruppe Δn sowie die ΔIP -Werte. In Tabelle 11.1 sind die experimentell und theoretisch ermittelten Werte zusammengestellt.

Die gemessenen bzw. berechneten Rotverschiebungen sind gegen die relativen Energien ΔE_r (Abb. 11.1) und gegen relative Energie inklusive Nullpunktsenergie ΔE_{r-z} (Abb. 11.2) aufgetragen. Da durch die Nullpunktsenergiekorrektur eine Verbesserung der Korrelation erzielt wird, wird auch in den nächsten Korrelationsdiagrammen ΔE_{r-z} verwendet. Aus den Korrelationsdiagrammen lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss von Substituenten auf die Stärke der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke ziehen.

Tab. 11.1: Relative Energie ΔE_r [kJ mol⁻¹], relative Energie inklusive Nullpunktsenergie ΔE_{r-z} [kJ mol⁻¹], gemessene und berechnete Rotverschiebung $\Delta n_{OH(e)}$, $\Delta n_{OH(t)}$ [cm⁻¹], gemessene ΔIP -Werte [eV], pK_a -Werte von 4-substituierten Allylphenolen sowie die Hammett-Konstanten S_p .

R	Nr.	ΔE_r	ΔE_{r-z}	ΔIP	$\Delta n_{OH(e)}$	$\Delta n_{OH(t)}$	$pK_a^{[121]}$	$S_p^{[122]}$
H	1	4.49	3.56	0.42	71	93.9	10.29	0.00
CH ₃	2	4.13	3.27	0.47	70	90.2	10.59	-0.17
OCH ₃	3	4.83	3.59	0.41	72	94.4	10.46	-0.27
OC ₂ H ₅	4	4.79	3.57	0.42	71	93.6	10.82	-0.15
CN	5	6.17	5.05	0.78	80	111.3	8.16	0.50
Cl	6	5.29	4.11	0.44	74	101.1	9.84	0.23
Br	7	5.37	4.33	0.41	74	102.2	9.72	0.23
COCH ₃	8	6.23	5.25	1.05	79	111.0	8.49	0.66
NO ₂	9	6.70	5.69	1.09	82	122.9	7.41	0.78
NH ₂	10	4.20	3.07			91.1	10.55	-0.66

Die Diagramme zeigen deutlich, dass zwischen der Energie der OH--- π -Wasserstoffbrücke und der Rotverschiebung Δn_{OH} eine Linearität besteht. Je größer Δn_{OH} ist, desto stärker ist die intramolekulare Wasserstoffbrücke. Substituenten, die als Akzeptor wirken, verstärken die intramolekulare Brücke, während sie von Donorsubstituenten geschwächt wird. Somit nimmt die Stärke der intramolekularen Brücke in der folgenden Reinenfolge zu:

$\text{NH}_2 < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{H} < \text{OC}_2\text{H}_5 < \text{Br} < \text{Cl} < \text{CN} < \text{COCH}_3 < \text{NO}_2$.

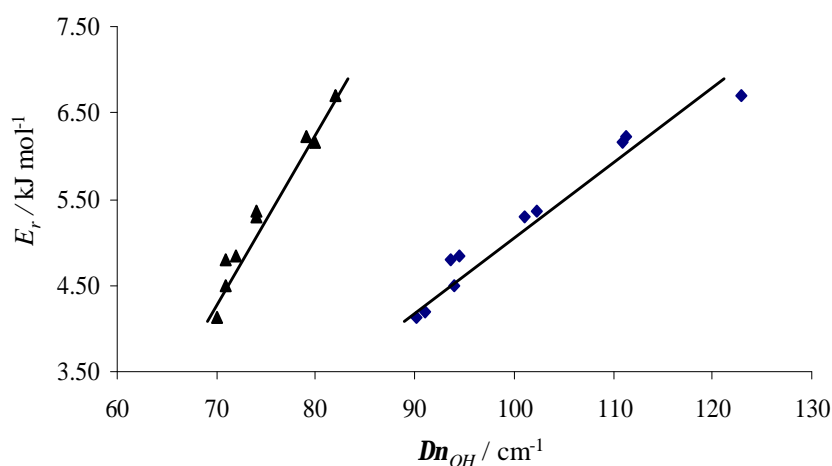


Abb. 11.1: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_r und Δn_{OH} (e) ($R^2 = 0.965$) bzw. Δn_{OH} (t) ($R^2 = 0.957$).

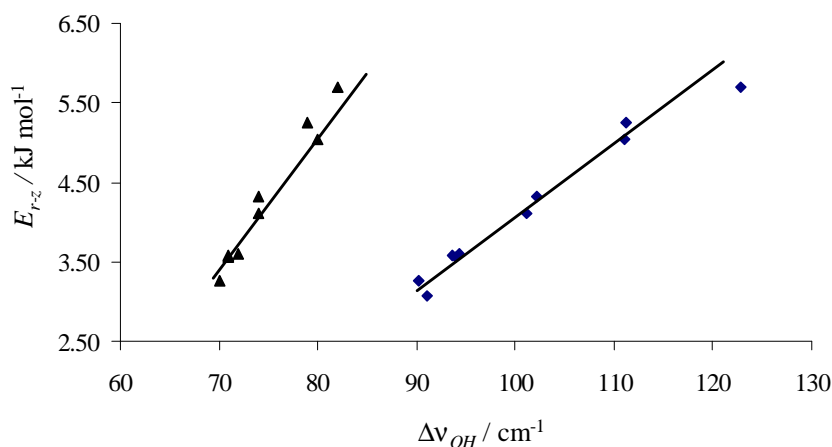


Abb. 11.2: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und Δn_{OH} (e) ($R^2 = 0.975$) bzw. Δn_{OH} (t) ($R^2 = 0.970$).

Zur Klärung der Frage, ob zwischen den ΔIP -Werten und den Energien der Wasserstoffbrücke eine Abhängigkeit entsteht, werden beide Werte miteinander korreliert. Die Abbildung 11.3 zeigt, dass die Werte einander proportional sind. Qualitativ lässt sich diese Beziehung leicht verstehen. Je größer der ΔIP -Wert ist, desto stärker ist die intramolekulare Brücke. Unter Berücksichtigung der Fehlerbreite der experimentell ermittelten Daten bewegen sich die Ergebnisse in einem akzeptablen Rahmen.

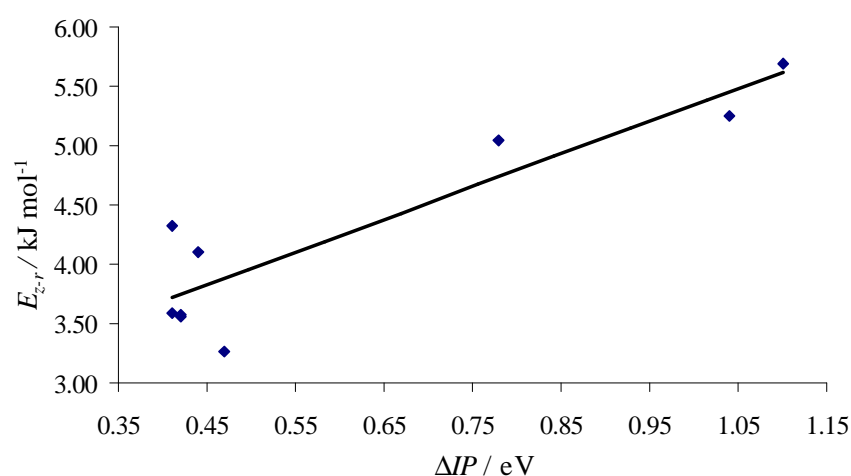


Abb. 11.3: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und ΔIP ($R^2 = 0.820$).

Aus Abbildung 11.4 geht hervor, dass im Falle der mit B3LYP-Methode berechneten Rotverschiebungen Δn_{OH} (t) eine lineare Abhängigkeit vom experimentell ermittelten ΔIP -Wert zu beobachten ist ($R^2 = 0.795$). Auch zwischen experimentell ermittelten Δn_{OH} und ΔIP -Werten besteht eine akzeptable Korrelation ($R^2 = 0.814$).

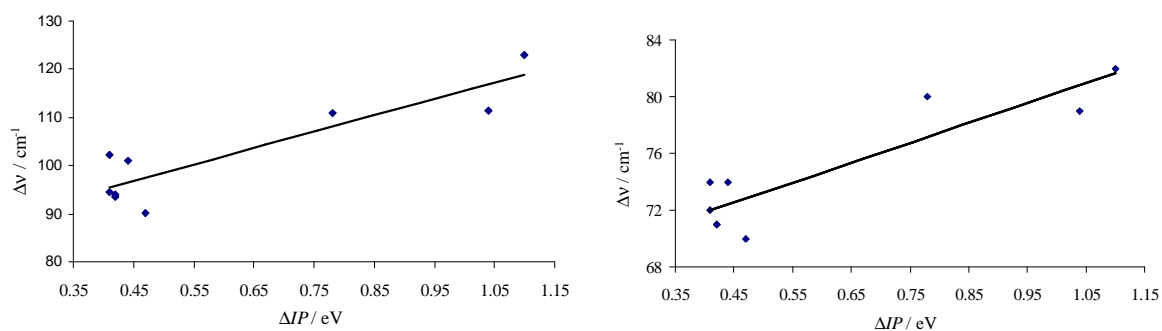


Abb. 11.4: Korrelationsdiagramm zwischen ΔIP und berechneten ($R^2 = 0.795$) bzw. gemessenen Δn_{OH} ($R^2 = 0.814$).

Eine quantitative Größe für die Charakterisierung der Donorstärke der Hydroxy-Gruppe ist die Ionisierbarkeit, d.h. ihre Säurestärke. Der ΔIP -Wert nimmt zu, sofern der Substituent eine Erhöhung der Polarität bzw. Acidität der Hydroxy-Gruppe bewirkt. In Abbildung 11.5 ist die sich ergebende Korrelation ($R^2 = 0.747$) dargestellt. Mit zunehmender Säurestärke der 4-substituierten 2-Allylphenole erhöht sich die Energie der intramolekularen Wasserstoffbrücke. Dies zeigt die lineare Korrelation zwischen ΔE_{r-z} und pK_a -Werten.

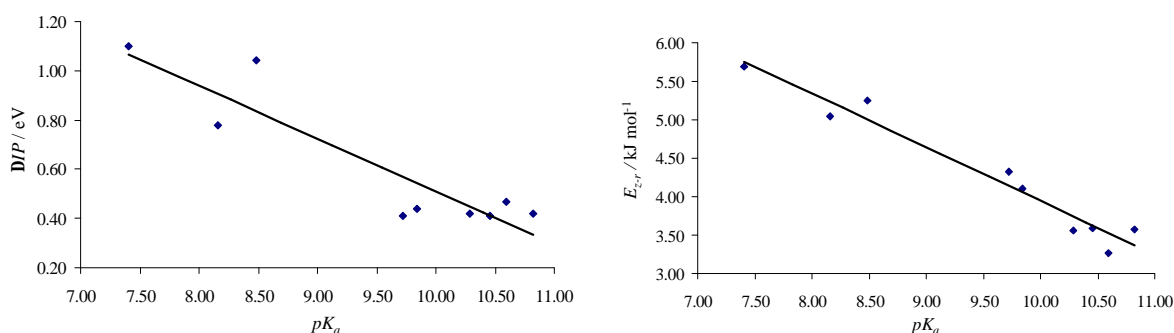


Abb. 11.5: Korrelationsdiagramm zwischen ΔIP und pK_a ($R^2 = 0.747$) sowie zwischen ΔE_{r-z} und pK_a -Werten ($R^2 = 0.953$).

Der Einfluss des Molekülrestes auf die Donator- und Akzeptoreigenschaften äußert sich in der Abhängigkeit der Energie der Brücke von den Hammett-Konstanten s_p . Abbildung 11.6 zeigt, dass die Stärke der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke mit steigenden Hammett-Konstanten zunimmt ($R^2 = 0.899$).

Die lineare Beziehung zwischen ΔIP -Werten und Hammett-Konstanten ($R^2 = 0.784$) beschreibt den Einfluss von Substituenten auf die Akzeptoreigenschaften der allylischen C=C-Doppelbindung.

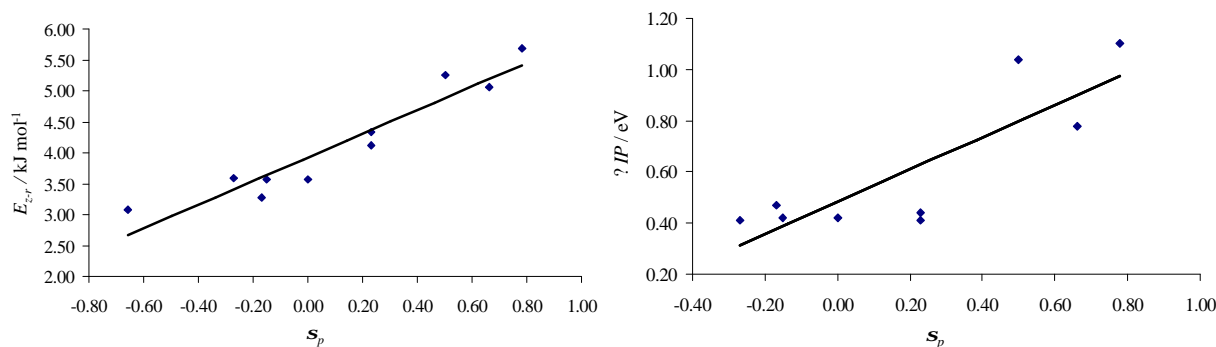


Abb. 11.6: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und s_p ($R^2 = 0.899$), sowie zwischen ΔIP -Werten und s_p ($R^2 = 0.784$).

Die Abbildung 11.7 zeigt, dass sowohl zwischen n_{OH} und pK_a -Werten ($R^2 = 0.960$) als auch zwischen n_{OH} und s_p ($R^2 = 0.841$) ein linearer Zusammenhang besteht.

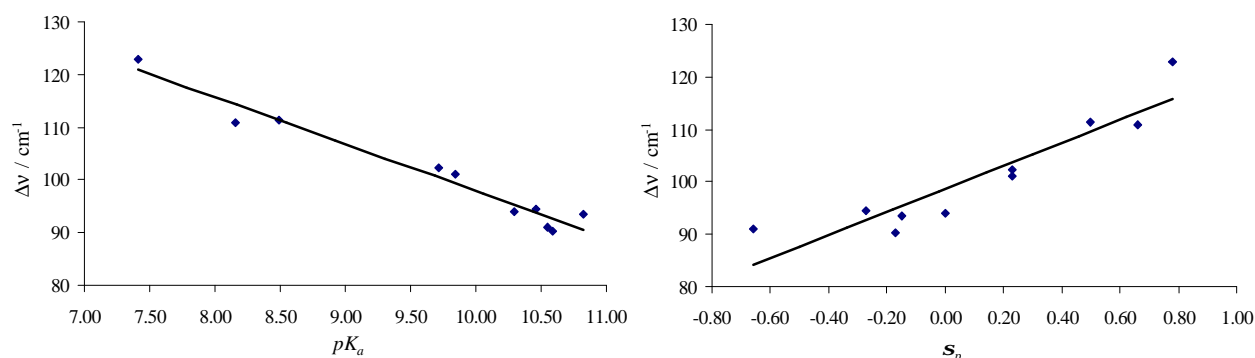


Abb. 11.7: Korrelationsdiagramm zwischen n_{OH} und pK_a -Werten ($R^2 = 0.960$), sowie zwischen n_{OH} und s_p ($R^2 = 0.841$).

Um die Frage zu klären, wie die Substituenten in 4-Position die Strukturen der Verbindungen **1** bis **10** beeinflussen, werden ausgewählte Strukturparameter betrachtet (Tab 11.2).

Die folgenden Abbildungen 11.8 – 11.10 verdeutlichen, wie die intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücke die Geometrie des Moleküls beeinflusst. Die deutlichste Beeinflussung zeigt der OH---M-Abstand. Aus der Abbildung 11.8 geht hervor, dass sich die Stärke der Wasserstoffbrücke und der Abstand der Hydroxy-Gruppe zum Mittelpunkt der allylischen C=C-Doppelbindung in linearer Abhängigkeit befinden: je stärker die Wasserstoffbrücke ist, desto kürzer wird der OH---M-Abstand. Der Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.931$.

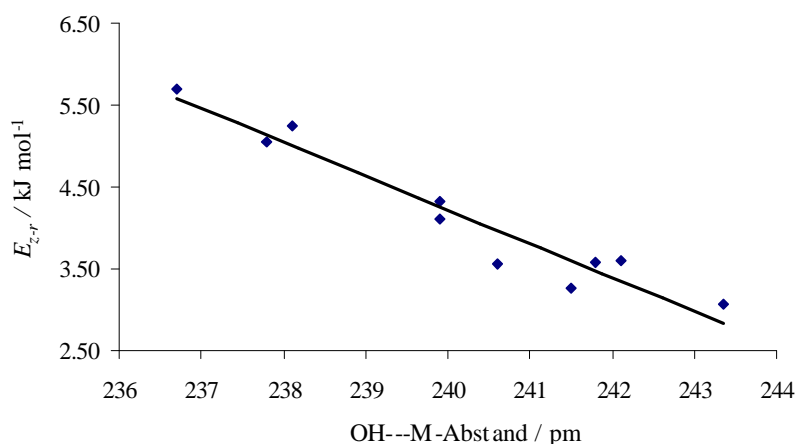


Abb. 11.8: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und OH---M-Abstand ($R^2 = 0.931$).

Tab. 11.2: Ausgewählte Strukturparameter: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **1a** bis **10a**. (nach B3LYP/6-31+G**), sowie die Nullpunktsenergie E_z [au] und relative Energie inklusive Nullpunktsenergie E_{r-z} [kJ mol⁻¹].

	1a	2a	3a	4a	5a
O–H	97.0	97.0	97.0	97.0	97.2
C(1)–O	137.1	137.3	137.7	137.7	136.2
OH---C(8)	231.6	232.8	234.3	234.0	228.3
OH---C(9)	249.6	250.2	250.0	249.7	247.3
O---C(8)	309.7	310.6	311.8	311.5	306.7
O---C(9)	345.1	345.6	344.9	344.7	343.2
C(1)–O–H	110.3	110.2	110.0	110.0	110.7
∠φ (C(2)-C(1)-O-H)	20.6	22.0	25.7	25.5	17.8
E_z	-424.047991	-463.340789	-538.542047	-577.836643	-516.295976
E_{r-z}	3.56	3.27	3.59	3.57	5.05

	6a	7a	8a	9a	10a
O–H	97.0	97.0	97.1	97.2	96.9
C(1)–O	136.9	136.9	136.3	135.9	137.9
OH---C(8)	231.2	231.3	228.7	227.0	235.9
OH---C(9)	248.7	248.5	247.6	246.5	250.8
O---C(8)	309.2	309.3	307.2	305.6	312.8
O---C(9)	344.2	344.0	343.5	342.5	345.4
C(1)–O–H	110.4	110.5	110.6	110.8	110.0
∠φ (C(2)-C(1)-O-H)	21.2	20.8	17.5	16.7	27.1
E_z	-883.651404	-2995.184382	-576.668878	-628.557902	-479.571752
E_{r-z}	4.11	4.33	5.25	5.69	3.07

Abbildung 11.9 zeigt, dass eine Abhängigkeit zwischen ΔE_{r-z} und dem Abstand O---C(8) bzw. O---C(9) zu beobachten ist. Durch die entsprechenden Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.899$ und $R^2 = 0.954$ wird gute Korrelation ausgedrückt.

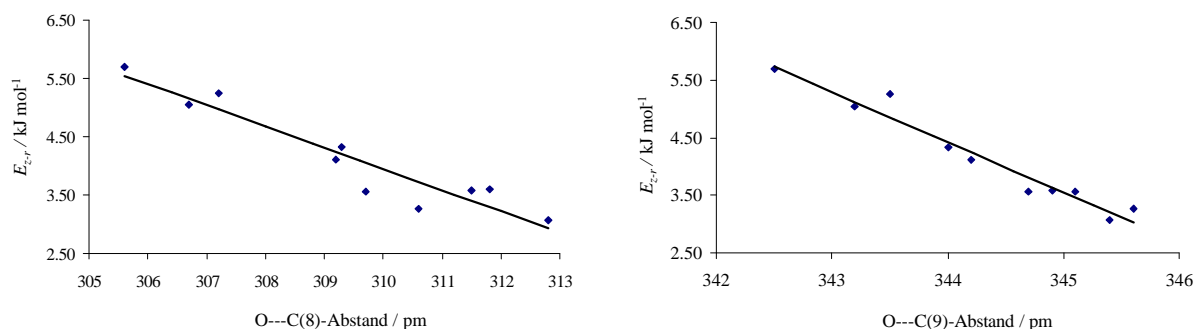


Abb. 11.9: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und O...C(8) ($R^2 = 0.899$).
bzw. O...C(9)-Abstand ($R^2 = 0.954$).

Die Abbildung 11.10 gibt die Auftragung des Maßes für die Stärke der Wasserstoffbrücke ΔE_{r-z} gegen den C(2)–C(1)–O–H-Torsionswinkel ($R^2 = 0.761$) und den C(1)–O–H-Winkel ($R^2 = 0.853$).

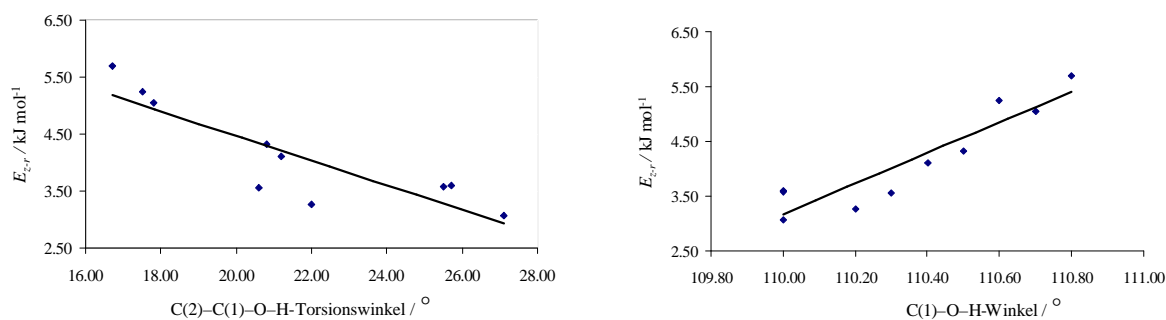


Abb. 11.10: Korrelationsdiagramm zwischen ΔE_{r-z} und C(2)–C(1)–O–H-Torsionswinkel ($R^2 = 0.761$)
bzw. C(1)–O–H-Winkel ($R^2 = 0.853$).

Die Abhängigkeit der spektroskopischen Daten von Geometrieparametern zeigen die folgenden Abbildungen 11.11 und 11.12. Die Auftragung der ΔIP -Werte gegen dem OH...M-Abstand zeigt eine schwache Korrelation ($R^2 = 0.770$).

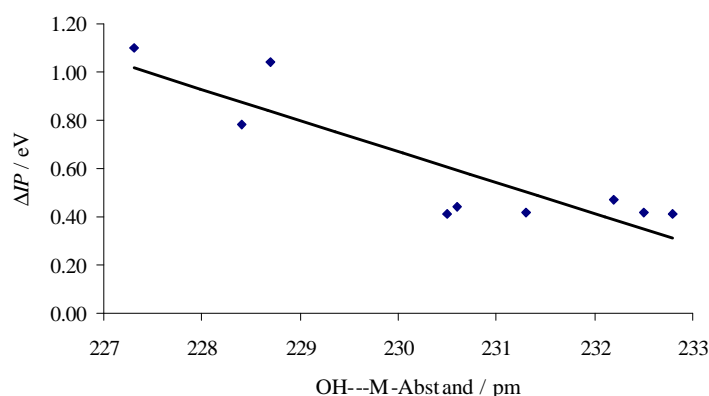


Abb. 11.11: Korrelationsdiagramm zwischen ΔIP und OH...M-Abstand ($R^2 = 0.770$).

Gute Korrelation ist zwischen den berechneten bzw. gemessenen Δn_{OH} -Werten und dem OH--M-Abstand mit Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.926$ und $R^2 = 0.923$ festzustellen.

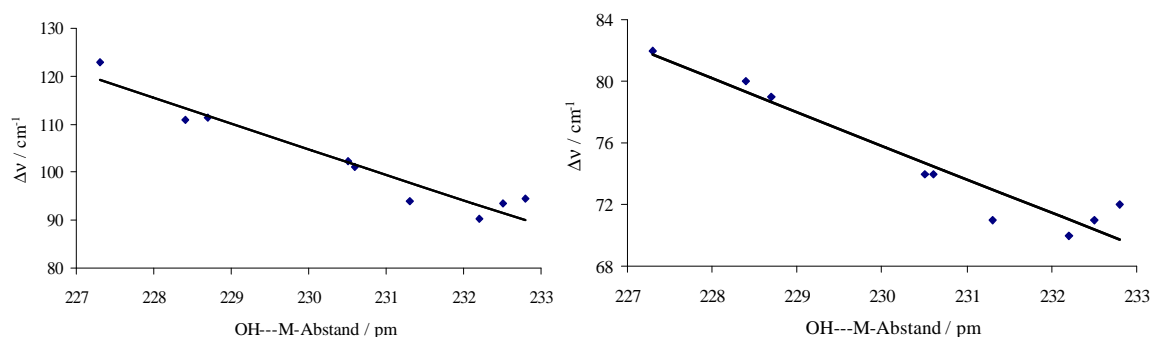


Abb. 11.12: Korrelationsdiagramm zwischen berechneten ($R^2 = 0.926$) bzw. gemessenen Δn_{OH} -Werten ($R^2 = 0.923$) und OH---M-Abstand.

Durch die Korrelation der ausgewählten Geometrieparameter mit der Energie der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke lässt sich verfolgen, wie sich durch die Substitution die Geometrie des Moleküls ändert.

12 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Substituenten in verschiedenen Positionen auf die OH--- π -Wasserstoffbrücke in 2-Allylphenol mithilfe von theoretischen (quantenchemische Rechnungen) und experimentellen Methoden (IR-, NMR- und PE-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) untersucht. Als Vergleichssubstanzen, die keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden, dienten die entsprechenden Anisole.

Die Synthese der substituierten 2-Allylphenole erfolgte durch die Claisen-Umlagerung der entsprechenden Allylphenylether, die ihrerseits durch Williamson-Ethersynthese aus den entsprechenden Phenolen zugänglich waren. Ausgehend von 4-substituierten 2-Allylphenolen wurden die entsprechenden Anisole synthetisiert.

Die Konformationsanalyse der dargestellten Verbindungen wurde zunächst mittels Kraftfeldrechnungen durchgeführt (MMX-Kraftfeld). Die kraftfeldoptimierten Strukturen wurden dann einer PM3-Rechnung unterzogen. Die PM3-Strukturen wurden anschließend der B3LYP-Optimierung (Basissatz 6-31+G**) unterworfen. Dabei wurde für die Verbindungen **1** bis **10** drei stabile Konformere gefunden, zwei davon mit einer intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke. Der Vergleich der Gesamtenergie der offenen und geschlossenen Konformationen ergab die Energie der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücken. Die OH--- π -Wasserstoffbrücken in 4-substituierten 2-Allylphenolen können insgesamt als schwach eingestuft werden.

Die offenen Konformationen der 4-substituierten 2-Allylphenole sind sowohl strukturell als auch elektronisch den entsprechenden 2-Allylanisolen sehr ähnlich, so dass diese als Vergleichssubstanzen, die keine Wasserstoffbrücke bilden, gut geeignet sind. Die aufgenommenen PE-Spektren und theoretische Methoden bestätigen dies.

Die geometrische Struktur der 4-substituierten 2-Allylphenole wird durch die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke beeinflusst. Korrelationsanalysen der Energie der intramolekularen OH--- π -Wasserstoffbrücke mit ausgesuchten Strukturparametern zeigen, dass der Abstand OH---M mit zunehmender Stärke der Brücke kürzer wird. Auch die elektronische Struktur der 4-substituierten 2-Allylphenole wird durch die Substituenten und die Wasserstoffbrücken beeinflusst.

Zur Untersuchung der elektronischen Strukturen wurden von den Verbindungen **1** bis **19**, sowie **24** und **25** PE-Spektren aufgenommen und auf der Grundlage des Koopmans-Theorems mit Ergebnissen aus den semiempirischen Rechenmethoden PM3 sowie der HF/DFT-Hybridmethode

B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G** interpretiert. Außerdem erfolgte eine direkte Berechnung von Ionisationspotentialen mithilfe der B3LYP-Methode.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die 4-substituierten 2-Allylphenole bei hohen Verdünnungen ausgeprägte intramolekulare OH--- π -Wasserstoffbrücken ausbilden. In den ^1H -NMR-Spektren lässt sich eine Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken nicht beobachten.

Die Stärke der Wasserstoffbrücke wird einerseits durch die Verschiebung $\Delta\nu$ der OH-Streckschwingung im IR-Spektrum und andererseits durch die Differenz ΔIP des Ionisationspotentials der allylischen C=C-Doppelbindung in der geschlossenen gegenüber der entsprechenden Anisolen bestimmt. Beide Parameter zeigen eine lineare Korrelation. Ebenso korreliert die Energie der Wasserstoffbrücke mit den ΔIP - und $\Delta\nu$ -Werten. Darüber hinaus besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Parametern und den Aciditätskonstanten pK_a sowie mit den Hammett-Substituenten-Konstanten S_p .

Von den Verbindungen **6**, **7** und **9** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um die intermolekulare Assoziation im kristallinen Zustand zu untersuchen. Diese Verbindungen zeigen sehr interessante Strukturen, die durch intermolekulare O-H---O-Wasserstoffbrücken verursacht werden. Die Verbindungen **6** und **7** bilden kettenförmige Aggregate, wobei jede Hydroxyfunktion gleichzeitig als Donor und Akzeptor für O-H---O-Wasserstoffbrücken fungiert. **9** bildet im Kristall ein zweidimensionales Netzwerk, dessen Netzebenen parallel übereinander in Schichten angeordnet sind. Die erhaltenen Geometrieparameter werden mit den berechneten Werten aus der semiempirischen Methode PM3 sowie der B3LYP-Methode verglichen. Dabei zeigt sich, dass im kristallinen Zustand eine andere Konformation als in der Gasphase vorliegt.

13 Experimenteller Teil

13.1 Verwendete Geräte und Methoden

13.1.1 Photoelektronenspektroskopie

Für die Aufnahme der Photoelektronenspektren wurde ein Spektrometer UPG 20 der Firma Leybold-Heraeus benutzt. Die Ionisation erfolgte durch eine He(I)-Gasentladungslampe im ultravioletten Bereich (21.21 eV), wobei die Messung im Bereich von 7.0 bis 19.5 eV aufgezeichnet wurde. Zur Kalibrierung der Spektren wurden die Linien des Xenons bei 12.13 und 13.44 eV sowie des Argons bei 15.76 und 15.94 verwendet. Der zur Messung erforderliche Dampfdruck der Probe im Einlasssystem bewegte sich zwischen 0.5 und 0.10^{-1} mbar. Die Substanzen wurden über einen beheizbaren Probenriegel der Ionisationskammer zugeführt. Die Auflösung des Spektrometers beträgt ± 0.03 eV.

13.1.2 Infrarotspektren

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem FTIR-Spektrometer IFS 88 der Firma Bruker. Die Auflösung beträgt 0.5 cm^{-1} . Die Spektren wurden in Küvetten mit KBr-Fenstern und Schichtdicken von 0.1, 1.0 und 10 mm gemessen. Die Lagen der für die Verbindung charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform (CDCl_3) verwendet. Die Intensität der Banden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) bezeichnet. Als Schwingungen werden ν (Streckschwingung) und δ (Deformationsschwingung) aufgeführt.

13.1.3 Kernresonanzspektren

Zur Aufnahmen der Kernresonanzspektren diente das Gerät AVANCE DRX 500 der Firma Bruker mit den Messfrequenzen 500.13 MHz (^1H -NMR), 125.76 MHz (^{13}C -NMR). Die Übersichtsspektren wurden mit dem Gerät XL-200 der Firma VARIAN mit Messfrequenzen von 200.00 MHz (^1H -NMR) sowie 50.30 MHz (^{13}C -NMR) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt auf der δ -Skala in ppm-Werten, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm). Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform (CDCl_3) verwendet und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO).

Die Multiplizitäten der Signale in den ^1H -NMR-Spektren sind mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett) und dd (Dublett vom Dublett) bezeichnet. Die Angabe b bezeichnet ein breites Signal. Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

13.1.4 Massenspektren

Die Direkteinlaß-Analysen wurden mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma Micromass aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Ionisationsenergie von 70 eV.

Die GC / MS-Analysen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer HP 5971A MSD der Firma Hewlett-Packard erstellt, das mit einem Gaschromatographen HP 5890 Serie II der Firma Hewlett-Packard gekoppelt war. Die Ionisation erfolgte ebenfalls durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Ionisationsenergie von 70 eV. Die Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen sind nachfolgend angegeben:

Säulentyp: BPX5 / Säulenlänge: 50 m / Innendurchmesser: 0.15 mm / Filmdicke 0.4 µm / Injektortemperatur: Temperaturprogramm / Starttemperatur des Säulenofens: 50 °C (10 min konst.) / Temperaturanstieg: 5 °C/min / Endtemperatur des Säulenofens: 300 °C. Angegeben sind die Massenzahlen (m/z) der Fragmente und deren Intensität in Prozent relativ zum Basispeak.

13.1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem SIEMENS P4- bzw. einem NICOLET R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Unterstützung einer SILICON GRAPHICS INDIGO-Workstation durchgeführt. Die Bestimmung der Strukturparameter erfolgte durch direkte Methode und unter Verwendung des Programms SHELXTL.^[123]

13.1.6 Elementaranalysen

Für die C-, H-, N-Bestimmungen wurde der Analysator EA 110 CHNS-O der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS verwendet.

13.1.7 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät 9100 von ELEKTROTHRAMAL bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

13.1.8 Quantenchemischen Berechnungen

Die semiempirischen Rechnungen nach PM3^[93] wurden auf einer Workstation INDY der Firma SILICON GRAPHICS unter dem Betriebssystem IRIX Rel. 5.3 mit dem Programmpaket

MOPAC 93^[94] durchgeführt. Die Kraftfeldrechnungen zur Voroptimierung der Geometrie erfolgten mit dem Programmpaket SPARTAN 5.0.^[117] Die HF/DFT-Rechnungen erfolgten auf einer IBM RS 6000 unter dem Betriebssystem AIX 4.3 mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98, Revision A.7.^[102] Zur graphischen Darstellung der berechneten Molekülorbitale und zur Bestimmung der Strukturparameter wurden die Programme PERGRA,^[124] MOLEKEL,^[125] PC-MODEL 7^[126] verwendet.

13.2 Synthese der Verbindungen

Die Zielverbindungen **1-10** wurden durch Claisen-Umlagerung aus den entsprechenden Allylphenylethern synthetisiert. Die entsprechende Methylether **11-20** wurde durch Williamson-Ethersynthese dargestellt.

13.2.1 1-Allyloxy-4-methylbenzol

Ein Gemisch aus 10.81 g (0.10 mol) 4-Methyl-phenol, 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid und 15.20 (0.11 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat wird mit 30 mL Aceton in einen Rundkolben gegeben und 8 h unter Rückfluss bei 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und zweimal mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zuerst mit 100 mL 10 % Natriumhydroxid-Lösung und zweimal mit je 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen. Der gewaschene Ether wird über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das erhaltene blassgelbe, ölige Rohprodukt destilliert.

Ausbeute: 13.51 g (90.0 mmol); 93 % der Theorie

Siedepunkt: 33 °C bei 0.25 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.24 (s, 3H; ArCH₃), 4.46 (dt, *J* = 5.2 Hz, 1.6 Hz, 2H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.24 (dd, *J* = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.37 (dd, *J* = 17.2 Hz, 1.6 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.02 (ddt, *J* = 17.2 Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.45 (CH_3), 68.89 ($-\text{CH}_2-$), 114.59 (C-2, C-6), 117.46 ($=\text{CH}_2$), 129.85 (C-5, C-3), 130.03 (allyl-CH), 133.53 (C-4), 156.46 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3079 (Ar-H), 2936 (CH_2), 2926 (Ar- CH_3), 2836 (O- CH_2), 1643 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1230 (C-O).

13.2.2 2-Allyl-4-methylphenol

10.00 g (70.0 mmol) 1-Allyloxy-4-methylbenzol werden allein für einen Zeitraum von 6 min auf 250 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 mL Toluol aufgenommen und mit 15 mL 20 %-iger Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Die basische Phase wird dreimal mit je 10 mL Diethylether zur Reinigung extrahiert und nun mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt. Die saure Phase wird darauf dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet, von der Trockenmasse abgetrennt, im Rotationsverdampfer eingedampft und unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 8.70 g (60.0 mmol); 85 % der Theorie

Siedepunkt: 99 °C bei 2 mbar

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.24 (s, 3H; Ar CH_3), 3.36 (d, J = 6.4 Hz, 2H; Ar $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.98 (s, 1H; ArOH), 5.13 (dd, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; Ar $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.14 (dd, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; Ar $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.01 (ddt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, Ar $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.69 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 6.90 (s, 1H, ArH), 6.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.45 (CH_3), 35.16 ($-\text{CH}_2-$), 115.64 (C-6), 116.33 ($=\text{CH}_2$), 124.24 (C-2), 128.24 (C-5), 130.12 (C-3), 130.95 (C-4), 136.50 (allyl-CH), 151.80 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3534 (OH_{ass}), 2980 (C-H), 1652 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1500 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1205 (C-O).

MS: 148 (M^+ , 100), 133 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (83), 105 [$\text{M}^+ - \text{CO}$] (53)

13.2.3 2-Allyl-4-methylanisol

In einem Einhalskolben legt man 5.00 g (30.0 mmol) 2-Allyl-4-methylphenol, 4.15 (30.0 mmol) Kaliumhydroxid, 3.00 g (20.0 mmol) Iodmethan und 30 mL Aceton vor. Die Suspension wird 4 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in 80 mL Wasser und 65 mL Diethylether aufgenommen. Zur Reinigung wird das Produkt dreimal mit je 25 mL 15 %-iger Natriumhydroxid-Lösung extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, von der Trockenmasse abgetrennt und im Rotationsverdampfer eingedampft. Anschließend wird das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 3.70 g (20.0 mmol), 67 % der Theorie

Siedepunkt: 35 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.26 (s, 3H; ArCH_3), 3.35 (d, J = 7.1 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.78 (s, 3H; ArOCH_3), 5.06 (dt, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (dt, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.99 (qt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.75 (d, J = 8.5 Hz, 1H, ArH), 6.90 (s, 1H, ArH), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.44 (CH_3), 34.20 ($-\text{CH}_2-$), 55.52 (O-CH_3), 110.35 (C-6), 115.19 ($=\text{CH}_2$), 127.46 (C-2), 128.32 (C-5), 129.64 (C-3), 130.51 (C-4), 137.17 (allyl-CH), 155.80 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3075 (Ar-H), 2907 (CH_2), 1643 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1230 (C-O).

13.2.4 1-Allyloxy-4-methoxybenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 12.40 g (0.10 mol) 4-Methoxyphenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 13.10 g (80.0 mmol), 80 % der Theorie

Siedepunkt: 32 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.75 (s, 3H; ArOCH_3), 4.47 (dt, J = 5.2 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.32 (dd, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.37 (dd, J = 17.2 Hz, 1.6 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 (ddt, J = 17.2 Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 54.46 (CH_3), 68.72 ($-\text{CH}_2-$), 114.71 (C-2, C-6), 115.85 (C-5, C-3), 117.98 ($=\text{CH}_2$), 132.03 (allyl-CH), 153.53 (C-1), 155.49 (C-4).

IR (CDCl_3): ν = 3074 (Ar-H), 2907 (CH_2), 2827 (O- CH_3), 1644 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1235 (C-O).

13.2.5 2-Allyl-4-methoxyphenol

Durchführung analog 13.2.2.

Ansatz: 10.00 g (60.0 mmol) 1-Allyloxy-4-methoxybenzol

Ausbeute: 7.71 g (40.0 mmol), 67 % der Theorie

Siedepunkt: 53 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.37 (d, J = 6.4 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.73 (s, 3H; ArOCH_3), 4.98 (s, 1H; ArOH), 5.10 (dd, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.12 (dd, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.01 (ddt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.69 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 6.93 (s, 1H, ArH), 7.01 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 35.34 ($-\text{CH}_2-$), 55.71 (CH_3), 112.63 (C-5), 115.93 (C-6), 116.50 (C-3), 126.40 ($=\text{CH}_2$), 136.14 (allyl-CH), 147.97 (C-1), 148.61 (C-2), 153.80 (C-4).

IR (CDCl_3): ν = 3530 (OH_{ass}), 2943 (C-H), 1650 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1503 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1203 (C-O).

13.2.6 2-Allyl-4-methoxyanisol

Durchführung analog 13.2.3.

Ansatz: 7.00 g (40.0 mmol) 2-Allyl-4-methoxyphenol
 2.50 g (50.0 mmol) Kaliumhydroxid
 5.60 g (40.0 mmol) Methyljodid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 5.81 g (30.0 mmol), 75 % der Theorie

Siedepunkt: 36 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.35 (d, J = 7.1 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.74 (s, 3H; ArOCH_3), 3.78 (s, 3H; ArOCH_3), 5.05 (dt, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.07 (dt, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.99 (qt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.76 (d, J = 8.5 Hz, 1H, ArH), 6.87 (s, 1H, ArH), 6.94 (d, J = 8.5 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.28 ($-\text{CH}_2-$), 55.66 (O-CH_3), 56.08 (O-CH_3), 111.42 (C-5), 114.30 (C-6), 115.83 (C-3), 116.14 ($=\text{CH}_2$), 129.86 (C-2), 136.74 (allyl-CH), 151.56 (C-1), 153.56 (C-4).

IR (CDCl_3): ν = 3077 (Ar-H), 2907 (CH_2), 2836 (O-CH_3), 1644 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1235 (C-O).

13.2.7 1-Allyloxy-4-ethoxybenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 13.80 g (0.10 mol) 4-Ethoxyphenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 16.03 g (90.0 mmol), 90 % der Theorie

Siedepunkt: 37 °C bei 0.25 mbar

Schmelzpunkt: 44 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.36 (t, J = 6 Hz, 3H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_3$), 3.97(q, J = 7 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}_3$), 4.49 (dt, J = 5.4 Hz, 1.7 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.32 (dd, J = 10.2 Hz, 1.7 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.35 (dd, J = 18.2 Hz, 1.7 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.03 (ddt, J = 17.2 Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.75 (CH_3), 63.64 (OCH_2), 68.78 ($-\text{CH}_2-$), 113.63 (C-2, C-6, C-3, C-5), 117.99 ($=\text{CH}_2$), 132.14 (allyl-CH), 133.97 (C-1), 155.61 (C-4).

IR (CDCl_3): ν = 3071 (Ar-H), 2907 (CH_2), 2833 (O-CH_2), 1643 (C=C_{al}), 1511 (C=C_{ar}), 1233 (C-O).

13.2.8 2-Allyl-4-ethoxyphenol

Durchführung analog 13.2.2.

Ansatz: 15.00 g (80.0 mol) 1-Allyloxy-4-ethoxybenzol

Ausbeute: 11.80 g (70.0 mol), 87 % der Theorie

Siedepunkt: 55 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.36 (t, J = 6 Hz, 3H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_3$), 3.37 (d, J = 6.4 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH=CH}_2$), 3.97(q, J = 7 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}_3$), 4.61 (s, 1H; ArOH), 5.10 (dd, J = 10.17 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.12 (dd, J = 17.09 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.01 (ddt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.70 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 6.93 (s, 1H, ArH), 7.07 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.93 (CH_3), 35.29 ($-\text{CH}_2-$), 63.97 (O-CH_2), 113.34 (C-5), 116.44 (C-3), 116.51 (C-6), 116.72 ($=\text{CH}_2$), 126.40 (C-2), 136.18 (allyl-CH), 147.88 (C-1), 153.10 (C-4).

IR (CDCl_3): ν = 3535 (OH_{ass}), 2982 (C-H), 1653 (C=C_{al}), 1505 (C=C_{ar}), 1203 (C-O).

13.2.9 2-Allyl-4-ethoxyanisol

Durchführung analog 13.2.3.

Ansatz: 10.00 g (60.0 mmol) 2-Allyl-4-ethoxyphenol
 3.30 g (60.0 mmol) Kaliumhydroxid
 7.10 g (50.0 mmol) Methyljodid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 9.00 g (30.0 mmol), 90 % der Theorie

Siedepunkt: 38 °C bei 0.25 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (t, *J* = 6 Hz, 3H, ArOCH₂CH₃), 3.75 (ArOCH₃), 3.96 (q, *J* = 7 Hz, 2H; ArOCH₂CH₃), 5.02 (dt, *J* = 5.4 Hz, 1.7 Hz, 2H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.07 (dt, *J* = 10.2 Hz, 1.7 Hz, 1H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.09 (dt, *J* = 18.2 Hz, 1.7 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.03 (ddt, *J* = 17.2 Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H; ArH), 7.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H; ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.95 (CH₃), 34.28 (-CH₂-), 56.08 (O-CH₃), 63.89 (O-CH₂), 111.39 (C-5), 112.04 (C-6), 115.56 (C-3), 116.87 (=CH₂), 129.80 (C-2), 136.78 (allyl-CH), 151.49 (C-4), 152.88 (C-1).

IR (CDCl₃): ν = 3074 (Ar-H), 2904 (CH₂), 2833 (O-CH₂), 1643 (C=C_{al}), 1511 (C=C_{ar}), 1233 (C-O).

13.2.10 1-Allyloxy-4-cyanobenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 11.90 g (0.10 mol) 4-Cyanophenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 30 mL Aceton

Ausbeute: 13.50 g (80.0 mmol), 80 % der Theorie

Schmelzpunkt: 42 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.57 (dt, J = 5.4 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30 (dd, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.41 (dd, J = 17.3 Hz, 1.6 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.02 (ddt, J = 17.2 Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H; ArH), 7.04 (d, J = 8.5 Hz, 2H; ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 68.99 ($-\text{CH}_2-$), 104.19 (C-4), 115.43 (C-2, C-6), 118.48 ($=\text{CH}_2$), 119.26 (CN), 132.06 (allyl-CH), 133.96 (C-5, C-3), 161.82 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3070 (Ar-H), 2980 (CH_2), 2215 (CN), 1643 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1252 (C-O).

13.2.11 2-Allyl-4-cyanophenol

10.00 g (60.0 mmol) 1-Allyloxy-4-cyanobenzol werden allein für 1 h auf 220 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 mL Toluol aufgenommen und mit 15 mL 20 % NaOH versetzt. Dabei entsteht ein voluminöser Niederschlag. Der abfiltrierte Niederschlag wird in 30 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 10 mL Chloroform zur Reinigung extrahiert. Die wässrige Phase wird nun mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt. Die saure Phase wird darauf dreimal mit je 15 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet, von der Trockenmasse abgetrennt und anschließend im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus CCl_4 umkristallisiert.

Ausbeute: 7.61 g (50.0 mmol), 84 % der Theorie

Siedepunkt: 51 °C bei 0.25 mbar

Schmelzpunkt: 85 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.36 (dt, J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.14 (ddt, J = 11.2 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.19 (ddt, J = 18.1 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.79

(s, 1H; ArOH), 6.01 (ddt, $J = 17.6$ Hz, 10.5 Hz, 6.4 Hz, 1H, ArCH₂CH=CH₂), 6.75 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, ArH), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, ArH), 7.11 (s, 1H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 34.39$ (-CH₂-), 104.01 (C-4), 116.45 (C-6), 117.73 (=CH₂), 119.20 (CN), 126.99 (C-2), 132.36 (C-5), 134.46 (C-3), 134.78 (allyl-CH), 158.03 (C-1).

IR (CDCl₃): $\nu = 3424$ (OH_{ass}), 2235 (CN), 1601 (C=C), 1165 (C-O).

13.2.12 2-Allyl-4-cyanoanisol

In einem Einhalskolben legt man 7.00 g (40.0 mmol) 2-Allyl-4-chlorphenol, 5.50 g (40.0 mmol) Kaliumcarbonat, 5.68 g (40.0 mmol) Iodmethan und 40 mL Aceton vor. Die Suspension wird 18 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in 100 mL Wasser und 80 mL Diethylether aufgenommen. Zur Reinigung wird das Produkt dreimal mit je 50 mL 15 %-iger Natriumhydroxidlösung extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, von der Trockenmasse abgetrennt und im Rotationsverdampfer eingedampft. Anschließend wird das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 5.30 g (30.0 mmol), 75 % der Theorie

Siedepunkt: 34 °C bei 0.25 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.34$ (d, $J = 7.1$ Hz, 2H; ArCH₂CH=CH₂), 3.86 (s, 3H; ArOCH₃), 5.07 (dq, $J = 11.8$ Hz, 1.6 Hz, 1H; ArCH₂CH=CH₂), 5.11 (dq, $J = 15.7$ Hz, 1.6 Hz, 1H; ArCH₂CH=CH₂), 5.86 (ddt, $J = 17.6$ Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, ArCH₂CH=CH₂), 6.87 (d, $J = 9$ Hz, 1H, ArH), 7.38 (s, 1 H, ArH), 7.49 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 33.61$ (-CH₂-), 55.61 (O-CH₃), 103.65 (C-4), 110.49 (=CH₂), 116.69 (C-6), 119.37 (CN), 130.13 (C-2), 132.26 (C-5), 133.19 (C-3), 135.18 (allyl-CH), 160.53 (C-1).

IR (CDCl₃): $\nu = 3073$ (Ar-H), 2903 (CH₂), 2835 (O-CH₃), 2231 (CN), 1658 (C=C), 1163 (C-O).

13.2.13 1-Allyloxy-4-chlorbenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 12.90 g (0.10 mol) 4-Chlorphenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 30 mL Aceton

Ausbeute: 13.50 g (80.0 mmol), 80 % der Theorie

Siedepunkt: 41 °C bei 0.25 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.61 (dt, *J* = 5.8 Hz, 1.6 Hz, 2H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.28 (dd, *J* = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; ArOCH₂CH=CH₂), 5.52 (dd, *J* = 17.3 Hz, 1.6 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.02 (ddt, *J* = 17.1 Hz, 10.3 Hz, 5.2 Hz, 1H, ArOCH₂CH=CH₂), 6.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 68.91 (-CH₂-), 116.12 (C-2, C-6), 117.48 (=CH₂), 126.19 (C-4), 129.95 (allyl-CH), 132.96 (C-5, C-3), 156.94 (C-1).

IR (CDCl₃): ν = 3070 (Ar-H), 2980 (CH₂), 1643 (C=C_{al}), 1510 (C=C_{ar}), 1252 (C-O), 768 (C-Cl).

13.2.14 2-Allyl-4-chlorphenol

Durchführung analog 13.2.2.

Ansatz: 13.00 g (80.0 mmol) 1-Allyloxy-4-chlorbenzol

Ausbeute: 10.02 g (60.0 mmol), 75 % der Theorie

Siedepunkt: 50 °C bei 0.25 mbar

Schmelzpunkt: 49 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.35 (dt, J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.11 (ddt, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16 (ddt, J = 17.5 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.61 (s, 1H; ArOH), 6.01 (ddt, J = 17.5 Hz, 10.5 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.75 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH), 6.91 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH), 7.11 (s, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.83 ($-\text{CH}_2-$), 116.33 (C-6), 117.01 ($=\text{CH}_2$), 125.56 (C-4), 127.07 (C-2), 127.58 (C-5), 130.06 (C-3), 135.44 (allyl-CH), 152.65 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3555 (OH_{ass}), 2985 (C-H), 1654 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1503 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1207 (C-O), 763 (C-Cl).

13.2.15 2-Allyl-4-chloranisol

Durchführung analog 13.2.3.

Ansatz: 10.00 g (60.0 mmol) 2-Allyl-4-chlorophenol
 3.30 g (60.0 mmol) Kaliumhydroxid
 7.10 g (50.0 mmol) Methyljodid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 7.41 g (40.0 mmol) 67 % der Theorie

Siedepunkt: 35 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.32 (d, J = 7.1 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.78 (s, 3H; ArOCH_3), 5.06 (dt, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (dt, J = 15.9 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (ddt, J = 17.5 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.13 (s, 1 H, ArH), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 33.92 ($-\text{CH}_2-$), 55.65 (O- CH_3), 111.40 (C-6), 116.09 ($=\text{CH}_2$), 125.28 (C-4), 126.84 (C-5), 127.05 (C-2), 129.55 (C-3), 137.02 (allyl-CH), 155.84 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3077 (Ar-H), 2905 (CH_2), 2839 (O- CH_3), 1647 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1511 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1232 (C-O), 765 (C-Cl).

13.2.16 1-Allyloxy-4-brombenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 17.30 g (0.10 mol) 4-Bromphenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 20 g (90.0 mmol), 90 % der Theorie

Siedepunkt: 37 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.63 (dt, J = 5.8 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.27 (dd, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.52 (dd, J = 17.3 Hz, 1.6 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 (ddt, J = 17.1 Hz, 10.3 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 68.78 ($-\text{CH}_2-$), 116.56 (C-2, C-6), 117.48 ($=\text{CH}_2$), 126.21 (C-4), 129.95 (allyl-CH), 132.97 (C-5, C-3), 156.94 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3071 (Ar-H), 2905 (CH_2), 1649 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1514 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1241 (C-O), 764 (C-Br).

13.2.17 2-Allyl-4-bromphenol

Durchführung analog 13.2.2.

Ansatz: 15.00 g (70.0 mmol) 1-Allyloxy-4-brombenzol

Ausbeute: 9.11 g (40.0 mmol) 57 % der Theorie

Siedepunkt: 57 °C bei 0.25 mbar

Schmelzpunkt: 52 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.35 (dt, J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.11 (ddt, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.17 (ddt, J = 17.5 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.61 (s, 1H; ArOH), 6.01 (ddt, J = 17.5 Hz, 10.5 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.75 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH), 7.24 (s, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.81 ($-\text{CH}_2-$), 116.31 (C-6), 117.01 ($=\text{CH}_2$), 125.53 (C-4), 127.02 (C-2), 127.55 (C-5), 130.01 (C-3), 135.42 (allyl-CH), 153.65 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3552 (OH_{ass}), 2981 (C-H), 1655 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1500 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1204 (C-O), 761 (C-Br).

13.2.18 2-Allyl-4-bromanisol

Durchführung analog 13.2.3.

Ansatz: 10.00 g (50.0 mmol) 2-Allyl-4-chlorophenol
 2.81 g (50.0 mmol) Kaliumhydroxid
 5.60 g (40.0 mmol) Methyljodid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 6.41 g (30.0 mmol) 60 % der Theorie

Siedepunkt: 36 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.33 (d, J = 7.1 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.78 (s, 3H; ArOCH_3), 5.07 (dt, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.09 (dt, J = 15.9 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (ddt, J = 17.5 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.76 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.15 (s, 1 H, ArH), 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 33.90 ($-\text{CH}_2-$), 55.66 (O- CH_3), 111.38 (C-6), 116.05 ($=\text{CH}_2$), 125.25 (C-4), 126.84 (C-5), 127.04 (C-2), 129.55 (C-3), 137.05 (allyl-CH), 155.79 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3076 (Ar-H), 2903 (CH_2), 2834 (O- CH_3), 1649 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1513 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1232 (C-O), 764 (C-Br).

13.1.19 2-Acetyl-4-allylanisol

Ansatz: 8.80 g (50.0 mmol) 2-Acetyl-4-allylphenol
 7.90 g (50.0 mmol) Kaliumhydroxid
 5.60 g (40.0 mmol) Methyljodid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 7.11 g (40.0 mmol), 90 % der Theorie

Siedepunkt: 45 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.61 (s, 3H, ArCOCH_3), 3.30 (d, J = 7.1 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.83 (s, 3H; ArOCH_3), 5.06 (dq, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.11 (dq, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (ddt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.28 (s, 1 H, ArH), 7.84 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.30 (CO-CH_3), 34.15 ($-\text{CH}_2-$), 55.58 (O-CH_3), 109.55 (C-6), 115.96 ($=\text{CH}_2$), 128.40 (C-2), 128.71 (C-4), 128.86 (C-5), 130.17 (C-3), 136.08 (allyl-CH), 161.22 (C-1), 197.00 (ac-C).

IR (CDCl_3): ν = 3076 (Ar-H), 2903 (CH_2), 2835 (O-CH_3), 1740 (C=O), 1643 (C=C_{al}), 1510 (C=C_{ar}), 1231 (C-O).

13.2.20 1-Allyloxy-4-nitrobenzol

Durchführung analog 13.2.1.

Ansatz: 13.90 g (0.10 mol) 4-Nitrophenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 16.12 g (90.0 mmol), 90 % der Theorie

Siedepunkt: 51 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.63$ (dt, $J = 4.9$ Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.32 (dd, $J = 10.4$ Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.41 (dd, $J = 17.3$ Hz, 1.6 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.02 (ddt, $J = 17.2$ Hz, 10.4 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H; ArH), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H; ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 68.78$ ($-\text{CH}_2-$), 114.71 (C-2, C-6), 117.48 ($=\text{CH}_2$), 124.96 (C-5, C-3), 132.76 (allyl-CH), 143.19 (C-4), 163.82 (C-1).

IR (CDCl_3): $\nu = 3075$ (Ar-H), 2903 (CH_2), 2836 (O-CH₃), 1658 (C=C), 1522 (NO_2), 1341 (NO_2), 1163 (C-O).

13.2.21 2-Allyl-4-nitrophenol

In einem 250 mL Einhalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 15 g (80.0 mmol) 1-Allyloxy-4-nitrobenzol in 150 g Diphenylether vorgelegt. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene braune Reaktionsgemisch zweimal mit je 40 mL 15 %-iger Natronlauge gelöst und ausgeschüttelt. Die unteren basischen Phasen werden vereinigt und dreimal mit je 30 mL Chloroform zur Reinigung extrahiert. Die wässrige Phase wird nun mit konz. HCl auf einen pH-Wert von 3-4 eingestellt. Die saure Phase wird darauf dreimal mit je 15 mL Chloroform extrahiert. Es werden farblose Kristalle von 2-Allyl-4-nitrophenol erhalten.

Ausbeute: 5.52 g (30.0 mmol), 37.5 % der Theorie

Schmelzpunkt: 78 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.46$ (dt, $J = 6.8$ Hz, 1.6 Hz, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.09 (ddt, $J = 11.2$ Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.13 (ddt, $J = 18.1$ Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (s, 1H; ArOH), 6.01 (ddt, $J = 17.6$ Hz, 10.5 Hz, 6.4 Hz, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.05 (s, 1H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.71$ ($-\text{CH}_2-$), 115.86 ($=\text{CH}_2$), 118.08 (C-6), 124.03 (C-3), 124.87 (C-5), 126.39 (C-2), 134.57 (allyl-CH), 141.72 (C-4), 159.65 (C-1).

IR (CDCl₃): ν = 3433 (OH_{ass}), 1609 (C=C), 1522 (NO₂), 1342 (NO₂), 1165 (C-O).

13.2.22 2-Allyl-4-nitroanisol

Durchführung analog 13.2.3.

Ansatz: 5.05 g (30.0 mmol) 2-Allyl-4-nitrophenol
 4.10 g (30.0 mmol) Kaliumcarbonat
 2.80 g (20.0 mmol) Methyljodid
 40 mL Aceton

Ausbeute: 2.60 g (10.0 mmol), 70 % der Theorie

Siedepunkt: 46 °C bei 0.25 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.39 (d, J = 7.1 Hz, 2H; ArCH₂CH=CH₂), 3.91 (s, 3H; ArOCH₃), 5.02 (dq, J = 11.8 Hz, 1.6 Hz, 1H; ArCH₂CH=CH₂), 5.04 (dq, J = 15.7 Hz, 1.6 Hz, 1H; ArCH₂CH=CH₂), 5.86 (ddt, J = 17.6 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 1H, ArCH₂CH=CH₂), 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 8.02 (s, 1 H, ArH), 8.11 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33.89 (-CH₂-), 55.07 (O-CH₃), 109.66 (C-6), 116.97 (=CH₂), 123.99 (C3), 125.24 (C-5), 129.88 (C-2), 136.01 (allyl-CH), 141.27 (C-4), 162.28 (C-1).

IR (CDCl₃): ν = 3076 (Ar-H), 2903 (CH₂), 2836 (O-CH₃), 1658 (C=C), 1520 (NO₂), 1340 (NO₂), 1163 (C-O).

13.2.23 1-Allyloxy-4-aminobenzol

Zur Bereitung des Allylethers empfahl es sich, nicht von dem Aminophenol selbst auszugehen, da dieses bei der Behandlung mit Allylbromid und Kaliumkarbonat auch N-allylierte Produkte geben kann, sondern von 4-Acetamidophenol (CH₃-CO-NH-C₆H₄-OH), bei dem eine Allylierung am Stickstoff nicht zu befürchten ist. 4-Acetaminophenol setzt sich mit Kaliumkarbonat und Allylbromid ohne jede Nebenreaktion zu 4-Acetamidophenolallylether um. Aus letzterem erhält man dann durch Wiederabspaltung der Acetyl-Gruppe den 4-Aminophenolallylether.

Ansatz: 15.10 g (0.10 mol) 4-Acetamidophenol
 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat
 12.10 g (0.10 mol) Allylbromid
 50 mL Aceton

Ausbeute: 17.03 g (90.0 mol), 90 % der Theorie

Schmelzpunkt: 113 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.49 (dt, J = 5.4 Hz, 1.7 Hz, 2H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.22 (dd, J = 10.4 Hz, 1.6 Hz, 1H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.56 (dd, J = 17.3 Hz, 1.6 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 (ddt, J = 17.1 Hz, 10.3 Hz, 5.2 Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.86 (d, J = 8.5 Hz, 2H; ArH), 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H; ArH), 8.22 (2H; NH_2),

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 68.78 ($-\text{CH}_2-$), 115.56 (C-2, C-6), 116.97 (C-5, C-3), 117.99 ($=\text{CH}_2$), 132.95 (allyl-CH), 140.21 (C-4), 154.94 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3470 ($-\text{NH}_2$) 3071 (Ar-H), 2905 (CH_2), 1649 ($\text{C}=\text{C}_{\text{al}}$), 1514 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1241 (C-O).

13.2.24 2-Allyl-4-aminophenol

5.00 g (30.0 mmol) des Allylethers und 15.00 g Diphenylether wurden unter Überleiten von Argon 6 h lang zum Sieden erhitzt. Um hartnäckig anhaftendes Diphenylether zu entfernen, löste man das Abgesaugte in 50.00 g Petrolether, ließ zur möglichst vollständigen Abschneidung einige Tage im Eisschrank stehen. Durch Umkristallisieren zuerst aus siedendem Benzol und dann aus 25%-iger Methanol wurde es in weißen blinkenden Blättchen erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (20.0 mmol), 90 % der Theorie

Schmelzpunkt: 114 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.34 (s, 1H; ArOH), 4.97 (dt, J = 6.8 Hz, 1.6 Hz, 2H; ArCH₂CH=CH₂), 5.10 (ddt, J = 11.2 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz 1H; ArCH₂CH=CH₂), 5.13 (ddt, J = 18.1 Hz, 1.6 Hz, 1.6 Hz, 1H; ArCH₂CH=CH₂), 6.01 (ddt, J = 17.6 Hz, 10.5 Hz, 6.4 Hz, 1H, ArCH₂CH=CH₂), 7.01 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 8.07 (s, 1H, ArH), 8.24 (br, 2H; NH₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.71 (-CH₂-), 115.86 (=CH₂), 118.08 (C-6), 124.03 (C-3), 124.87 (C-5), 126.39 (C-2), 134.57 (allyl-CH), 141.72 (C-4), 159.65 (C-1).

IR (CDCl_3): ν = 3470 (-NH₂) 3071 (Ar-H), 2905 (CH₂), 1645 (C=C_{al}), 1517 (C=C_{ar}), 1243 (C-O).

13.2.25 But-2-enyloxybenzol

Um α -Methylallyloxybenzol darzustellen, wurde 10.35 g (0.11 mol) Phenol in Aceton gelöst, mit 15.20 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat und mit 9.60 g (0.11 mol) Crotylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Die Mischung wurde unter Umschütteln 12 h stehen gelassen. Die Umsetzung ist dann schon weitgehend erfolgt. Um sie zu beenden, wurde noch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit 150 mL Wasser versetzt und zweimal mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden zuerst mit 100 mL 10 % Natriumhydroxid-Lösung und zweimal mit je 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen. Der gewaschene Ether wurde über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das erhaltene ölige Rohrprodukt destilliert.

Ausbeute: 11.90 g (80.0 mmol), 72 % der Theorie

Siedepunkt: 33 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.88 (t, J = 5.9 Hz, 3H; ArOCH₂CHCHCH₃), 4.53 (dd, J = 7.2 Hz, 2H; ArOCH₂CHCHCH₃), 5.13 (m, 1H; ArOCH₂CHCHCH₃), 6.65 (m, 1H; ArOCH₂CHCHCH₃), 7.3-6.9 (m, 5 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.95 (-CH₃), 69.86 (C-7), 114.62 (C-2, C-6), 122.87 (C-4), 125.55 (C-9), 125.83 (C-8), 129.46 (C-3, C-5), 159.14 (C-1).

13.2.26 α -Methyl-2-allylphenol

15.00 g (0.10 mol) des Crotyl ethers wurden in 60 g N,N-Diethylanilin gelöst und 4 h unter Rückfluss gekocht. Das ziemlich hell gebliebene Reaktionsprodukt versetzte man mit Petrolether und entfernt die Base durch dreimaliges Ausschütteln mit Salzsäure. Es bildeten sich dann drei Schichten, deren mittlere das entstandene Phenol enthält. Nach Ablassen der Salzsäure wird es durch zweimaliges Ausschütteln mit 2%-iger Natriumlauge extrahiert. Zur Reinigung erfolgte eine einmalige Vakuum-Desillation. α -Methyl-2-allylphenol ist ein dickliches farbloses Öl.

Ausbeute: 11.94 g (80.0 mmol), 72 % der Theorie

Siedepunkt: 33 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.65 (s, 3H, $\text{ArCH}_2\text{CHCHCH}_3$), 3.24 (s, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CHCHCH}_3$), 4.81 (m, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CHCHCH}_3$), 5.52 (s, 1H, ArOH), 6.82 (m, 1H, ArH), 6.95 (m, 1H, ArH), 7.17-7.14 (m, 2H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.24 (CH_3), 35.16 ($-\text{CH}_2-$), 115.56 (C-6), 120.99 (C-4), 126.24 (C-2), 126.10 ($=\text{CH}-$), 128.95 (C-5), 130.12 ($(-\text{CH}=)$), 130.35 (C-3), 153.81 (C-1).

13.2.27 (2-Methyl-allyloxy)-benzol

In einem 250-mL-Einhalskolben legt man 21.60 g (0.23 mol) Phenol, 30.00 g (0.22 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat, 18.11 g (0.22 mol) 3-Chlor-2-methylpropen und 50 mL trockenes Aceton vor. Die trübe Suspension wird ca. 8 h lang bei 80°C unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in einem 500 mL-Scheidetrichter in 250 mL Wasser aufgenommen. Anschließend extrahiert man die gelbe Mischung dreimal mit je 40 mL Diethylether. Die Etherphasen werden vereinigt und einmal mit 100 mL 10 %-iger Natriumhydroxid-Lösung ausgeschüttelt. Die untere wässrige Phase wird abgetrennt und die Etherphase schließlich zweimal mit je 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Kaliumcarbonat über Nacht getrocknet und schließlich der Diethylether im Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 31.03 g (0.21 mol), 91 % der Theorie

Siedepunkt: 140 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = (s, 3H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 4.51 (s, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 5.03 (s, 1H, (s, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 5.18 (s, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 7.01 (m, 3H, ArH), 7.34 (m, 2H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.30 ($-\text{CH}_3$), 71.60 ($-\text{CH}_2-$), 112.55 ($=\text{CH}_2$), 115.35 (C-2, C-6), 120.80 (C-4), 130.46 (C-3, C-5), 141.32 ($-\text{C}-$), 160.64 (C-1).

13.2.28 β -Methyl-2-allylphenol

In einem 100-mL-Einhalskolben legt man 25.00 g (0.17 mol) 2-Methyl-allyloxybenzol vor und erhitzt unter Rückfluss für 60 min auf 220 °C. Nach dem Abkühlen wird das braune Reaktionsgemisch in Diethylether aufgenommen und zweimal mit je 100 mL 20 %-iger Natrumhydroxid-Lösung ausgeschüttelt. Die unteren basischen Phasen werden vereinigt und mit 20 mL 37 %-iger Salzsäure angesäuert. Nach zweimaliger Extraktion der Lösung mit je 30 mL Petrolether werden die Etherphasen vereinigt und über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet, von der Trockenmasse abgetrennt und anschließend im Rotationsverdampfer eingedampft. Anschließend wird das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert

Ausbeute: 20.11 g (0.13 mol), 76 % der Theorie

Siedepunkt: 140 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.73 (s, 3H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 3.58 (s, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 4.81 (s, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 4.88 (s, 1H, $\text{ArCH}_2\text{CCH}_3\text{CH}_2$), 5.52 (s, 1H, ArOH), 6.82 (m, 1H, ArH), 6.95 (m, 1H, ArH), 7.17-7.14 (m, 2H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.45 (CH_3), 35.16 ($-\text{CH}_2-$), 115.64 (C-6), 116.33 ($=\text{CH}_2$), 124.24 (C-2), 128.24 (C-5), 130.12 (C-3), 130.95 (C-4), 136.50 (allyl-CH), 151.80 (C-1).

13.2.29 ?-Methyl-2-allylphenol

37.00 g (0.39 mol) Phenol, gelöst in Benzol, wurden durch Erwärmen mit 9.00 g (0.39 mol) Natriumdraht in Natriumphenolat verwandelt. Dem steifen Brei gibt man 50 mL Benzol allmählich zu. 1 d lang lässt man unter fortgesetztem Rühren stehen, wobei der Brei dünnflüssig wird, aber völlig farblos bleibt. Dann erhitzt man 7 h im Ölbad zum Sieden. Zur Vermeidung lästiger Emulsionen, die bei der Extraktion des Phenols leicht auftreten, wird nach dem Erkalten Wasser zugesetzt bis zur Lösung des Natriumbromids, und dann die Benzol-Schicht abgetrennt. Den Rückstand versetzt man mit 50 mL Petrolether, schüttelt viermal mit 5%-iger Natriumlauge aus, scheidet das Phenol wieder ab und destilliert.

Ausbeute: 47.05 g (0.13 mol), 82 % der Theorie

Siedepunkt: 142 °C bei 0.25 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.40 (d, 3H, J = 7.1 Hz, $\text{ArCHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.75-3.65 (m, 1H, $\text{ArCHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.04 (s, 1H, OH), 5.23-5.17 (m, 2H, $\text{ArCHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.14-6.06 (m, 1H, $\text{ArCHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.82 (m, 1H, ArH), 6.93 (m, 1H, ArH), 7.17-7.12 (m, 2H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.91 (CH_3), 37.85 ($-\text{CH}-$), 114.56 (C-6), 116.35 ($=\text{CH}_2$), 121.21 (C-4), 127.24 (C-3), 128.22.12 (C-5), 130.95 (C-2), 142.50 (allyl-CH), 153.80 (C-1).

14 Röntgenstrukturanalysen

14.1 2-Allyl-4-chlorphenol

Tab. 14.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **6**.

Identification code	acprml00	
Empirical formula	C ₉ H ₉ Cl O	
Formula weight	168.61 Da	
Density (calculated)	1.332 g cm ⁻³	
F(000)	352	
Temperature	223(2) K	
Crystal size	0.35 x 0.15 x 0.08 mm	
Crystal color	colorless	
Crystal description	plate	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombisch	
Space group	<i>Pna2</i> ₁	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 14.969(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 12.243(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 4.588 (1) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	840.8(4) Å ³	
Z	4	
Cell measurement reflections used	5585	
Cell measurement theta min/max	2.72° to 28.26°	
Diffraction control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98	
Diffraction measurement device	Siemens SMART CCD area detector system	
Diffraction measurement method	Fullsphere data collection in omega at 0.3° scan width two runs with 720 frames, phi = 0°, 270° and two runs with 436 frames, phi = 88°, 180°	
Theta range for data collection	2.72° to 28.28°	
Completeness to theta = 28.28°	99.7 %	
Index ranges	-19<= <i>h</i> <=19, -16<= <i>k</i> <=15, -6<= <i>l</i> <=6	
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers.6.02A	
Absorption coefficient	0.390 mm ⁻¹	
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program ultiscan V2.03	
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38	
Max. / min. transmission	1.00 / 0.77	
R(merge) before/after correction	0.1846 / 0.0409	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Reflections collected	8283
Independent reflections	2082 [$R(\text{int}) = 0.0336$]
Data / restraints / parameters	1896 / 1 / 100
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Weighting details	$w = 1/[s^2 (F_o^2) + (0.0508 \cdot P)^2 + 0.088 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0324$, $wR2 = 0.0834$
R indices (all data)	$R1 = 0.0382$, $wR2 = 0.0884$
Absolute structure parameter	-0.04(7)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881 Absolute structure was determined
Largest diff. peak and hole	0.141 and -0.237 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom

Tab. 14.2: Atomkoordinaten x, y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare

Temperaturfaktoren $U(\text{eq}) [\text{\AA}^2 \cdot 10^3]$ von **6**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	7924(1)	1245(1)	5359(1)	57(1)
O(1)	5168(1)	4417(1)	1987(3)	44(1)
C(1)	5837(1)	3690(1)	2737(3)	32(1)
C(2)	5829(1)	2662(1)	1444(3)	33(1)
C(3)	6496(1)	1924(1)	2244(4)	36(1)
C(4)	7130(1)	2214(1)	4291(4)	37(1)
C(5)	7143(1)	3240(1)	5539(4)	38(1)
C(6)	6492(1)	3985(1)	4735(3)	36(1)
C(7)	5101(1)	2314(1)	-656(4)	44(1)
C(8)	4349(1)	1763(2)	896(4)	48(1)
C(9)	4091(1)	769(2)	551(7)	69(1)

Tab. 14.3: H-Atomkoordinaten x, y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare

Temperaturfaktoren $U(\text{eq}) [\text{\AA}^2 \cdot 10^3]$ von **6**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(1)	4975	4955	3337	66
H(3)	6514	1227	1385	43
H(5)	7585	3428	6906	46

H(6)	6493	4691	5542	43
H(7A)	4873	2958	-1687	53
H(7B)	5352	1814	-2107	53
H(8)	4032	2185	2261	58
H(9A)	4387	315	-789	83
H(9B)	3608	498	1639	83

Tab. 14.4: Antisotrope atomare Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **6**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	46(1)	50(1)	75(1)	11(1)	-4(1)	16(1)
O(1)	49(1)	45(1)	38(1)	0(1)	-3(1)	19(1)
C(1)	34(1)	32(1)	29(1)	5(1)	4(1)	3(1)
C(2)	35(1)	35(1)	29(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(3)	42(1)	29(1)	38(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(4)	32(1)	35(1)	43(1)	8(1)	4(1)	5(1)
C(5)	33(1)	41(1)	41(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(6)	39(1)	31(1)	37(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	49(1)	46(1)	36(1)	-1(1)	-6(1)	-4(1)
C(8)	37(1)	57(1)	51(1)	-8(1)	-3(1)	0(1)
C(9)	55(1)	60(1)	91(2)	3(1)	-10(1)	-16(1)

Tab. 14.5: Bindungslängen [pm] and Bindungswinkel [$^\circ$] von **6**.

Bindungslängen:		Bindungswinkel:	
Cl(1)-C(4)	174.9(15)	O(1)-C(1)-C(6)	120.52(14)
O(1)-C(1)	138.3(18)	O(1)-C(1)-C(2)	118.01(14)
C(1)-C(6)	139.0(2)	C(6)-C(1)-C(2)	121.48(14)
C(1)-C(2)	139.1(2)	C(1)-C(2)-C(3)	117.86(14)
C(2)-C(3)	139.6(2)	C(1)-C(2)-C(7)	122.10(14)
C(2)-C(7)	151.6(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.97(14)
C(3)-C(4)	138.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.27(14)
C(4)-C(5)	138.1(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.71(14)
C(5)-C(6)	138.6(2)	C(5)-C(4)-Cl(1)	119.39(12)
C(7)-C(8)	149.3(2)	C(3)-C(4)-Cl(1)	118.89(12)
C(8)-C(9)	128.6(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118.58(14)
		C(5)-C(6)-C(1)	120.08(14)
		C(8)-C(7)-C(2)	111.46(14)
		C(9)-C(8)-C(7)	126.49(19)

14.2 2-Allyl-4-bromphenol

Tab. 14.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **7**.

Identification code	abrrml	
Empirical formula	C ₉ H ₉ Br O	
Formula weight	213.07 Da	
Density (calculated)	1.629 g cm ⁻³	
F(000)	424	
Temperature	203(2) K	
Crystal size	0.38 x 0.21 x 0.17 mm	
Crystal color	colorless	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.084(2) Å	a = 90°
	<i>b</i> = 12.636(2) Å	b = 90°
	<i>c</i> = 4.5582(7) Å	g = 90°
Volume	868.8(2) Å ³	
Z	4	
Cell measurement reflections used	7537	
Cell measurement theta min/max	2.70° to 28.28°	
Diffractometer control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system	
Diffractometer measurement method	Omega data collection at 0.3° scan width four runs with 600 frames, phi = 0°, 90°, 180°, 270°	
Theta range for data collection	2.10° to 28.32°	
Completeness to theta = 28.32°	99.5 %	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -6 ≤ l ≤ 6	
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.02A	
Absorption coefficient	4.669 mm ⁻¹	
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan V2.03	
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38	
Max. / min. transmission	1.00 / 0.42	
R(merg) before/after correction	0.1091 / 0.0425	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Reflections collected	10750	
Independent reflections	2109 [<i>R</i> (int) = 0.0299]	
Data / restraints / parameters	2005 / 1 / 101	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Weighting details	w = 1/[s ² (Fo ²) + (0.0264*P) ² + 0.137*P] where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0204$, $wR2 = 0.0534$
R indices (all data)	$R1 = 0.0221$, $wR2 = 0.0542$
Absolute structure parameter	0.028(10)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881 Absolute structure was determined
Extinction coefficient	0.0218(15)
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.286 $e\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for hydroxy groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom; Hydroxy hydrogen atom position taken from a Fourier-map and also refined as riding group with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding hydroxy atom.

Tab. 14.7: Atomkoordinaten x , y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **7**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	2094(1)	6210(1)	1720(1)	49(1)
O(1)	4847(1)	9434(1)	-1724(3)	41(1)
C(1)	4199(1)	8710(1)	-979(4)	28(1)
C(2)	4228(1)	7707(1)	-2254(4)	29(1)
C(3)	3580(1)	6979(1)	-1460(4)	31(1)
C(4)	2935(1)	7249(2)	558(4)	31(1)
C(5)	2901(1)	8246(1)	1806(6)	33(1)
C(6)	3538(1)	8980(1)	1015(4)	32(1)
C(7)	4960(1)	7383(2)	-4356(4)	41(1)
C(8)	5661(1)	6757(2)	-2858(5)	49(1)
C(9)	5880(2)	5796(2)	-3460(11)	76(1)

Tab. 14.8: H-Atomkoordinaten x , y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **7**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(1)	4955	9952	-571	61
H(3)	3575	6286	-2328	37
H(5)	2448	8421	3204	40
H(6)	3521	9679	1834	38

H(7A)	5221	8007	-5192	49
H(7B)	4711	6971	-5924	49
H(8)	5963	7100	-1267	59
H(9A)	5580	5428	-4953	91
H(9B)	6336	5460	-2406	91

Tab 14.9: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **7**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	44(1)	42(1)	61(1)	4(1)	10(1)	-16(1)
O(1)	48(1)	43(1)	31(1)	1(1)	3(1)	-21(1)
C(1)	31(1)	31(1)	24(1)	5(1)	-3(1)	-5(1)
C(2)	29(1)	33(1)	25(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(3)	36(1)	26(1)	30(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(4)	27(1)	31(1)	35(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)
C(5)	31(1)	34(1)	35(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(6)	36(1)	27(1)	33(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(7)	41(1)	49(1)	33(1)	1(1)	10(1)	3(1)
C(8)	39(1)	61(1)	48(2)	-7(1)	5(1)	5(1)
C(9)	62(1)	62(1)	105(2)	-1(2)	21(2)	21(1)

Tab. 14.10: Bindungslängen [pm] and Bindungswinkel [$^\circ$] von **7**.

Bindungslängen:		Bindungswinkel:	
Br(1)-C(4)	1.901(17)	O(1)-C(1)-C(6)	120.35(15)
O(1)-C(1)	1.381(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.49(16)
C(1)-C(6)	1.391(3)	C(6)-C(1)-C(2)	121.17(15)
C(1)-C(2)	1.395(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.08(15)
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.81(16)
C(2)-C(7)	1.517(2)	C(1)-C(2)-C(7)	122.06(16)
C(3)-C(4)	1.382(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.31(16)
C(4)-C(5)	1.384(3)	C(3)-C(4)-C(5)	121.63(16)
C(5)-C(6)	1.383(2)	C(3)-C(4)-Br(1)	118.99(14)
C(7)-C(8)	1.487(3)	C(5)-C(4)-Br(1)	119.36(13)
C(8)-C(9)	1.288(4)	C(6)-C(5)-C(4)	118.56(18)
		C(5)-C(6)-C(1)	120.24(17)
		C(8)-C(7)-C(2)	111.74(17)
		C(9)-C(8)-C(7)	125.9(3)

14.3 2-Allyl-4-nitrophenol

Tab. 14.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **9**.

Identification code	anpxrj0m
Empirical formula	C ₉ H ₉ N O ₃
Formula weight	179.17 Da
Density (calculated)	1.323 g cm ⁻³
F(000)	376
Temperature	223(2) K
Crystal size	0.32 x 0.18 x 0.08 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$a = 4.743(10) \text{ Å}$ $a = 90^\circ$ $b = 18.19(4) \text{ Å}$ $b = 99.46(4)^\circ$ $c = 10.57(2) \text{ Å}$ $g = 90^\circ$
Volume	899(3) Å ³
Z	4
Cell measurement reflections used	1388
Cell measurement two theta min/max	4.480° to 55.770°
Diffractometer control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system
Diffractometer measurement method	Full sphere data collection in omega at 0.3° scan width two runs with 720 frames, phi = 0°, 270° and two runs with 436 frames, phi = 88°, 180°
Theta range for data collection	2.24° to 28.25°
Completeness to theta = 28.25°	68.0 %
Index ranges	-6<= <i>h</i> <=6, -13<= <i>k</i> <=24, -7<= <i>l</i> <=7
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.02A
Absorption coefficient	0.101 mm ⁻¹
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan V2.03
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38
Max. / min. transmission	1.00 / 0.75
R(merg) before/after correction	0.0698 / 0.0176
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12
DOS/WIN95/NT/2000/ME	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12
DOS/WIN95/NT/2000/ME	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² Reflections collected 3572
Reflections collected	3508
Independent reflections	1530 [<i>R</i> (int) = 0.0328]

Data / restraints / parameters	948 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.1096 \cdot P)^2 + 0.0214 \cdot P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0621$, $wR2 = 0.1555$
R indices (all data)	$R1 = 0.1017$, $wR2 = 0.1816$
Largest diff. peak and hole	0.488 and -0.302 $e\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom Hydroxy hydrogen atoms were taken from Fourier map and also refined as riding group with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding hydroxy atom.

Tab. 14.12: Atomkoordinaten x , y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **9**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	7554(4)	3827(1)	5511(2)	45(1)
O(2)	-100(5)	3123(1)	9622(2)	51(1)
O(3)	657(4)	2018(1)	9000(2)	48(1)
N(1)	1004(4)	2696(1)	8945(3)	38(1)
C(1)	6012(5)	3535(1)	6356(3)	33(1)
C(2)	4724(5)	4024(1)	7119(3)	36(1)
C(3)	3095(5)	3736(1)	7960(3)	36(1)
C(4)	2764(5)	2974(1)	8067(3)	32(1)
C(5)	4077(5)	2496(1)	7325(3)	36(1)
C(6)	5704(5)	2773(2)	6483(3)	38(1)
C(7)	5093(8)	4848(2)	6962(4)	58(1)
C(8)	4846(9)	5269(2)	8124(5)	75(1)
C(9)	3031(10)	5744(2)	8348(5)	81(1)

Tab. 14.13: H-Atomkoordinaten x , y und z [$\cdot 10^4$] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **9**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(1)	8628	3508	5090	68
H(3)	2193	4054	8470	43
H(5)	3850	1985	7400	43

H(6)	6622	2451	5986	45
H(7A)	6975	4941	6726	69
H(7B)	3644	5023	6257	69
H(8)	6289	5170	8825	90
H(9A)	1513	5877	7701	97
H(9B)	3205	5962	9163	97

Tab 14.14: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **9**.

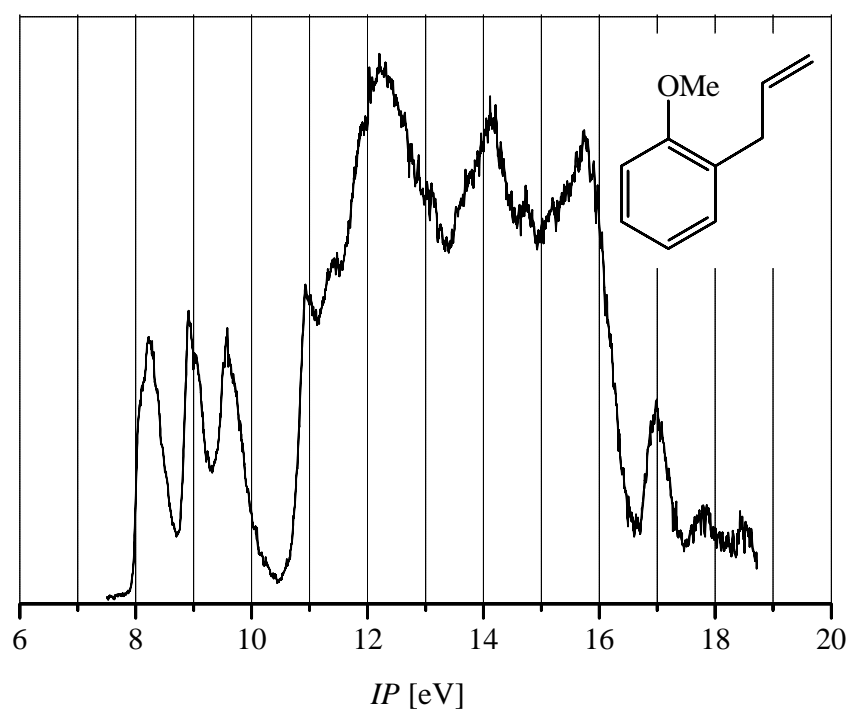
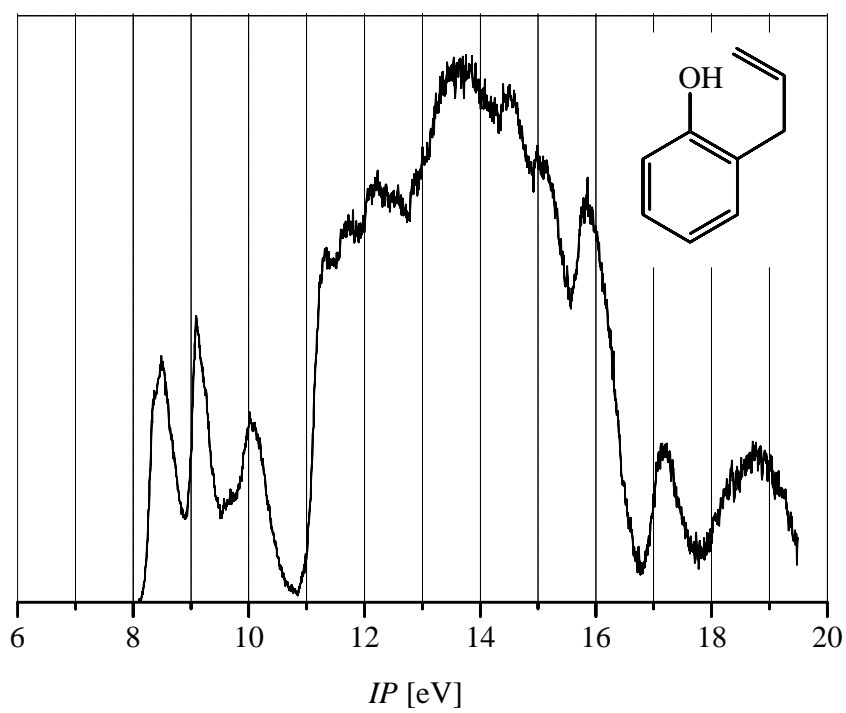
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	63(1)	39(1)	40(2)	4(1)	31(1)	3(1)
O(2)	68(1)	42(1)	52(2)	-1(1)	38(1)	6(1)
O(3)	67(1)	31(1)	52(2)	5(1)	24(1)	-7(1)
N(1)	44(1)	35(1)	37(2)	6(1)	11(1)	1(1)
C(1)	43(1)	35(1)	24(3)	2(1)	13(1)	1(1)
C(2)	48(1)	29(1)	35(3)	3(1)	16(1)	0(1)
C(3)	47(1)	29(1)	36(3)	0(1)	18(1)	6(1)
C(4)	38(1)	30(1)	29(3)	3(1)	13(1)	1(1)
C(5)	47(1)	28(1)	35(3)	-3(1)	12(1)	1(1)
C(6)	45(1)	32(1)	40(3)	-4(1)	17(1)	4(1)
C(7)	86(2)	30(2)	64(3)	4(2)	35(2)	0(1)
C(8)	118(3)	34(2)	87(4)	0(2)	54(3)	-9(2)
C(9)	135(3)	30(2)	96(4)	-4(2)	69(3)	-2(2)

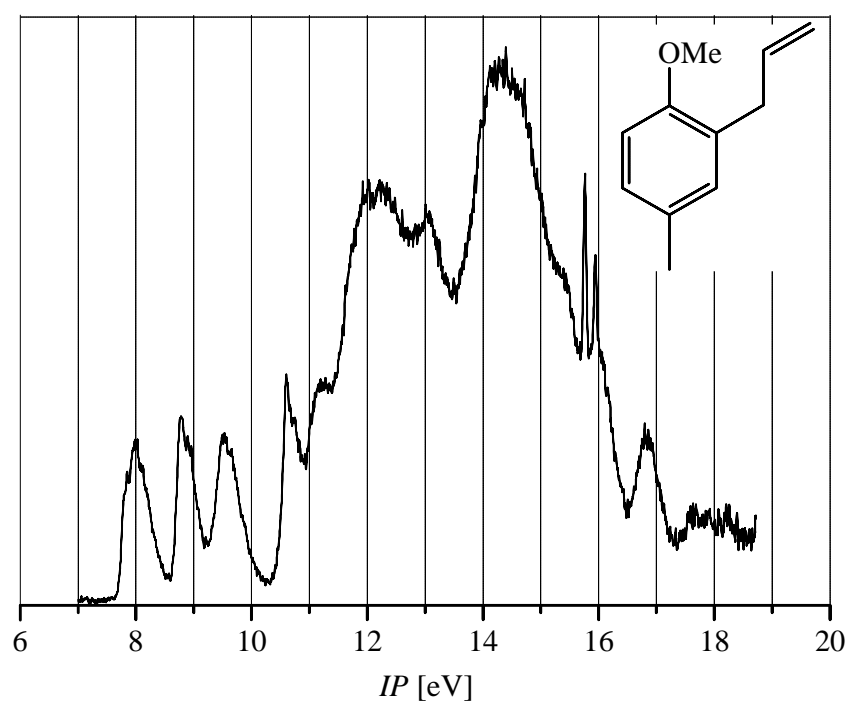
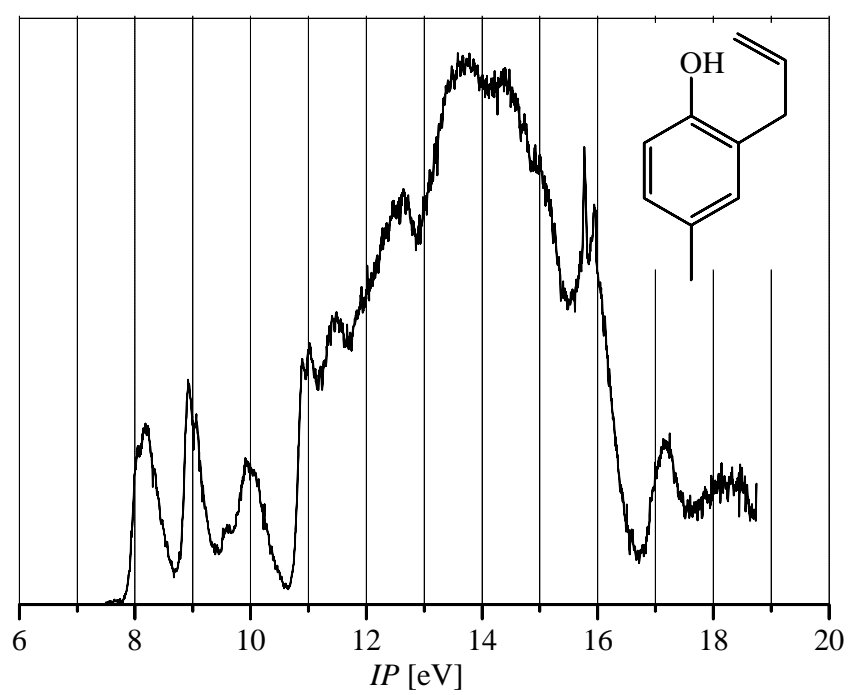
Tab. 14.15: Bindungslängen [pm] and Bindungswinkel [°] von **9**.

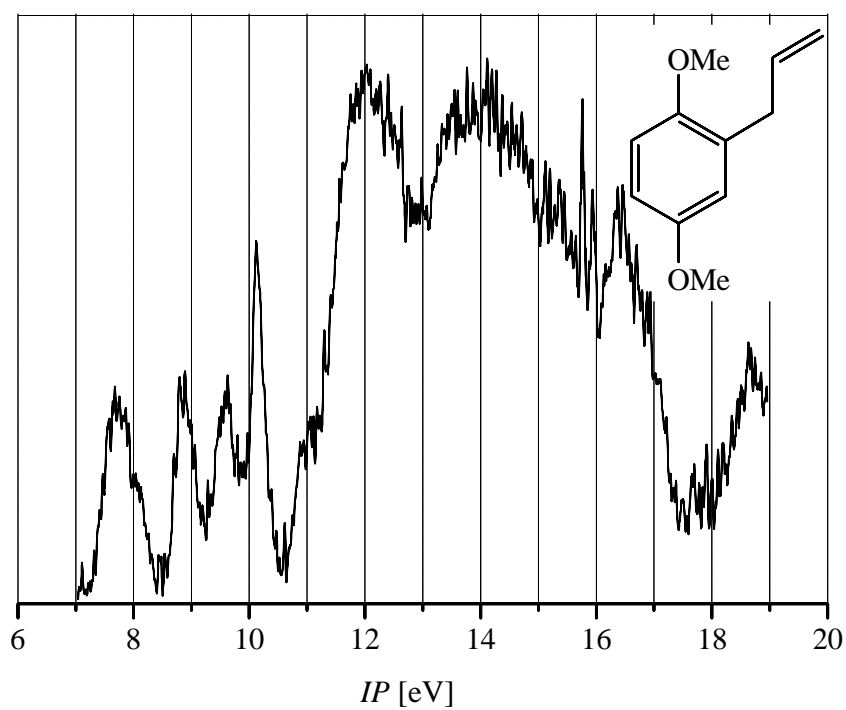
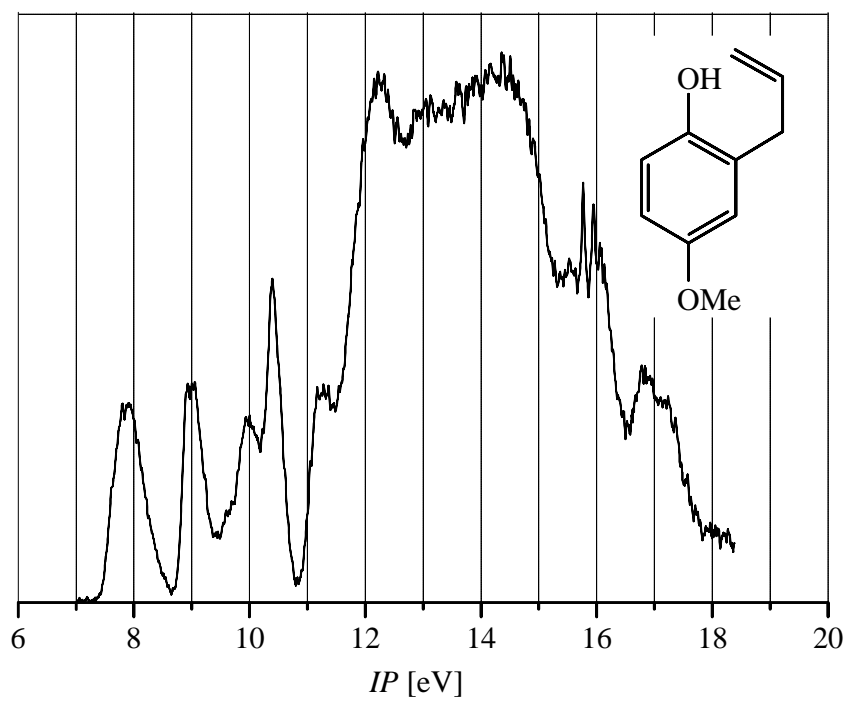
Bindungslängen:		Bindungswinkel:	
O(1)-C(1)	135.3(4)	O(2)-N(1)-O(3)	121.7(3)
O(3)-N(1)	124.7(4)	O(2)-N(1)-C(4)	120.0(3)
C(1)-C(6)	140.2(5)	O(3)-N(1)-C(4)	118.2(2)
C(2)-C(3)	137.4(4)	O(1)-C(1)-C(6)	121.8(3)
C(3)-C(4)	140.1(4)	O(1)-C(1)-C(2)	117.6(3)
C(5)-C(6)	136.6(5)	C(6)-C(1)-C(2)	120.6(3)
C(8)-C(9)	126.8(5)	C(3)-C(2)-C(1)	118.3(3)
O(2)-N(1)	123.0(3)	C(3)-C(2)-C(7)	122.2(3)
N(1)-C(4)	143.8(4)	C(1)-C(2)-C(7)	119.5(3)
C(1)-C(2)	140.6(4)	C(9)-C(8)-C(7)	131.4(5)
C(2)-C(7)	152.1(5)	C(8)-C(7)-C(2)	113.3(3)
C(4)-C(5)	138.5(4)	C(5)-C(6)-C(1)	120.3(3)
C(7)-C(8)	146.9(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.5(3)
		C(3)-C(4)-N(1)	119.5(3)
		C(5)-C(4)-N(1)	120.5(3)
		C(5)-C(4)-C(3)	120.5(3)
		C(2)-C(3)-C(4)	120.7(2)

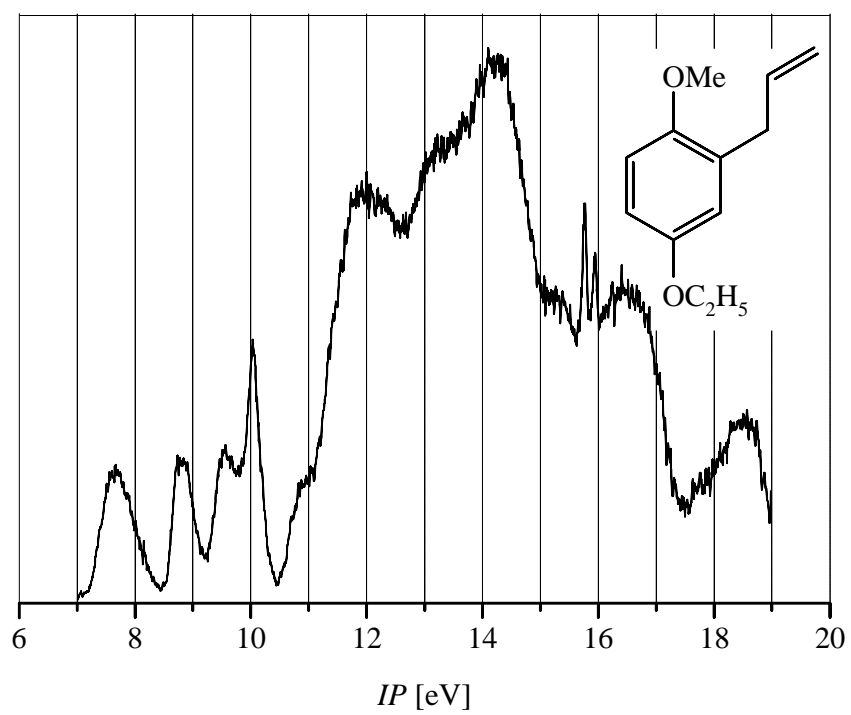
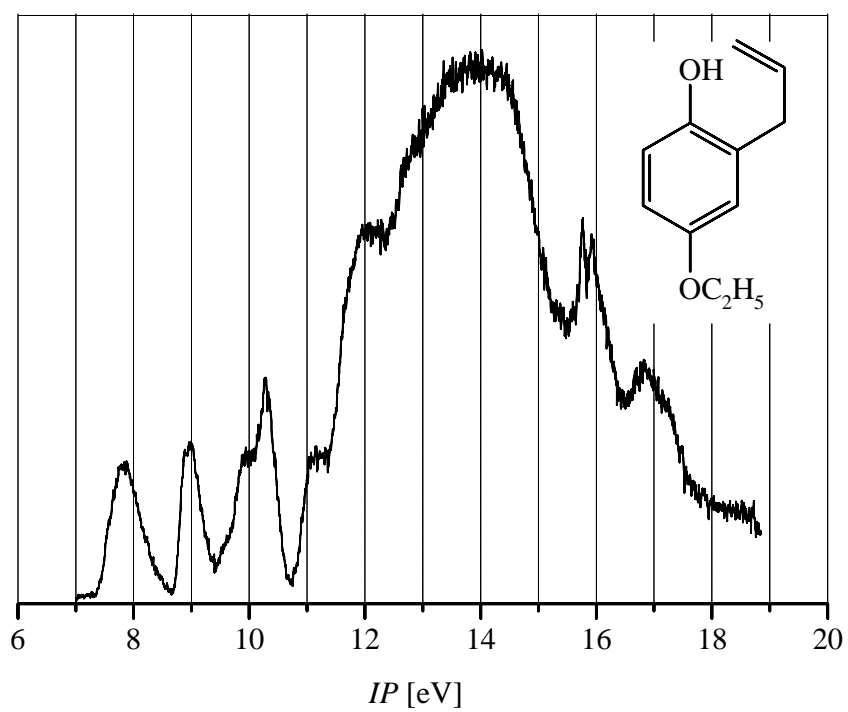
15 Anhang

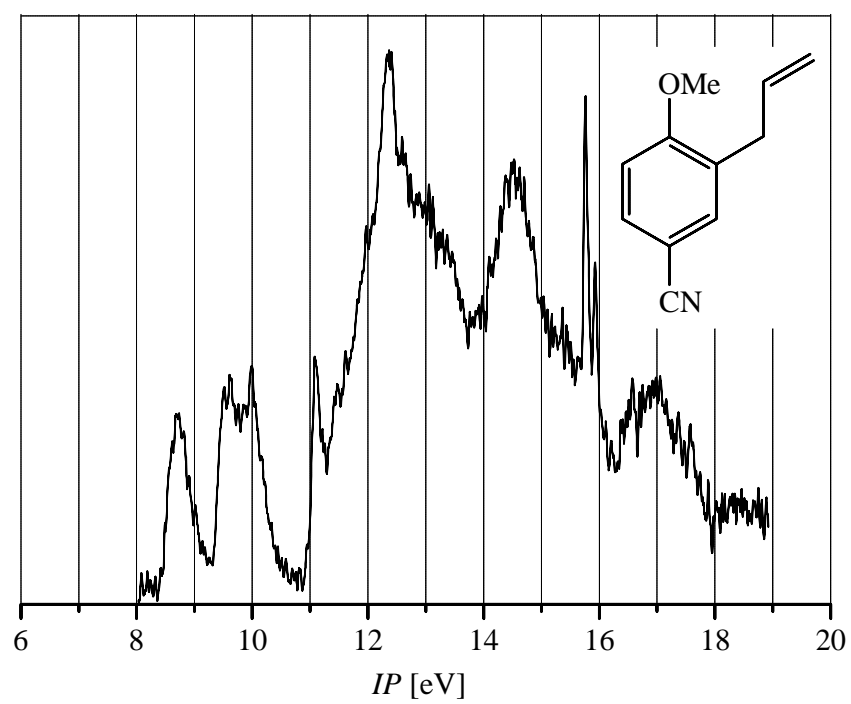
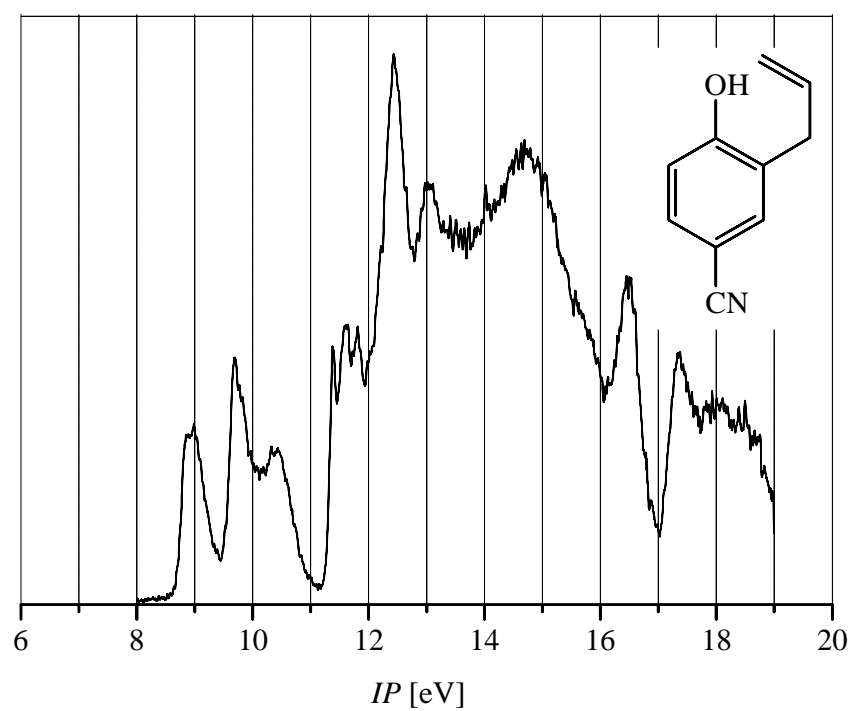
15.1 PE-Spektren

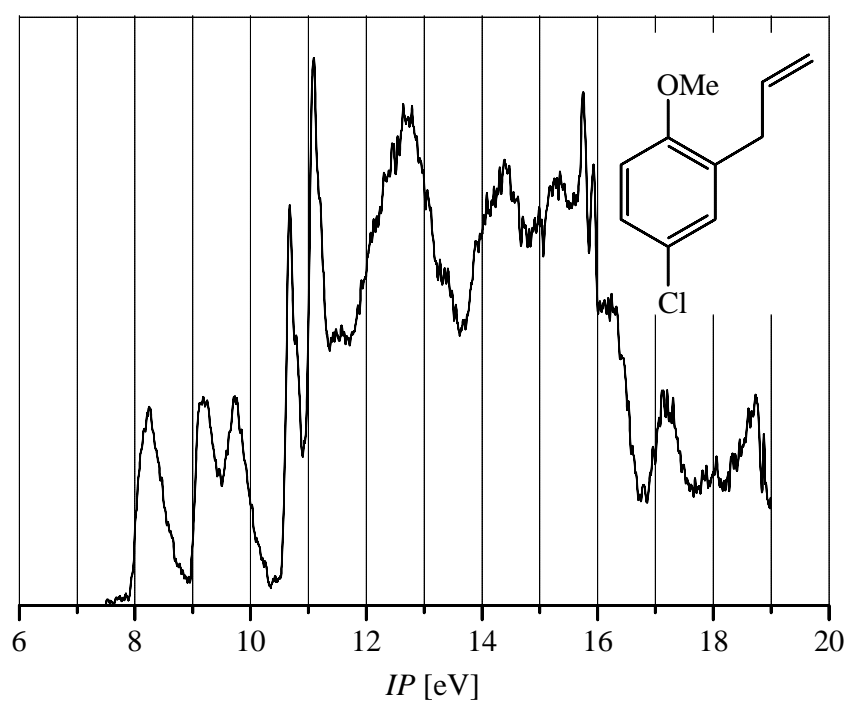
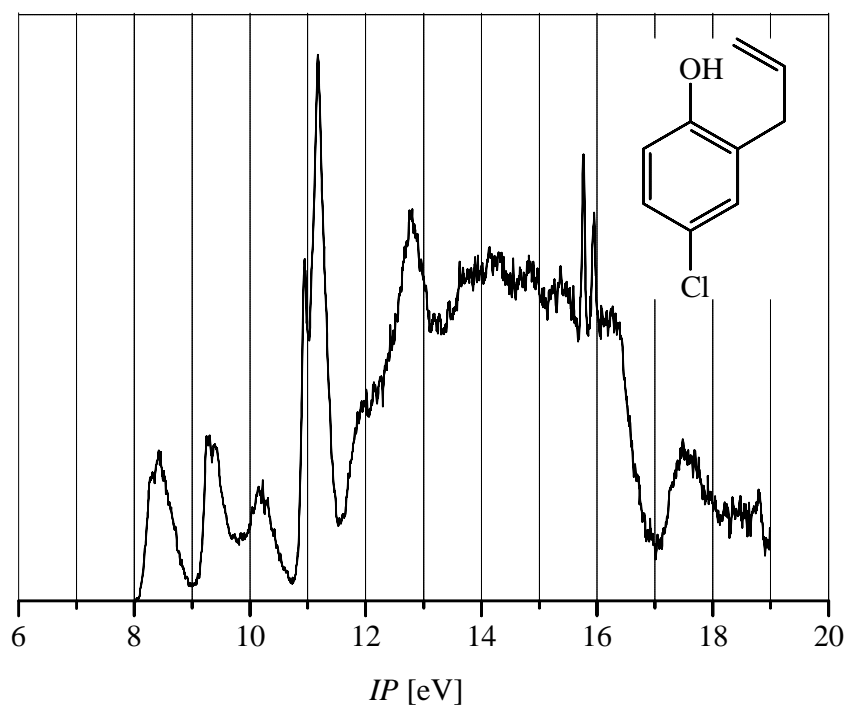


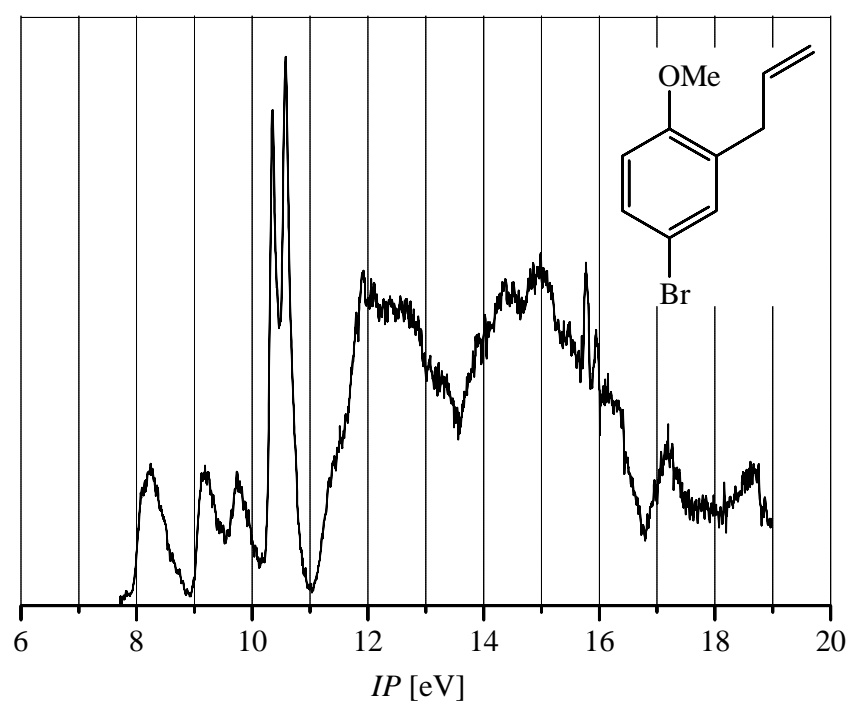
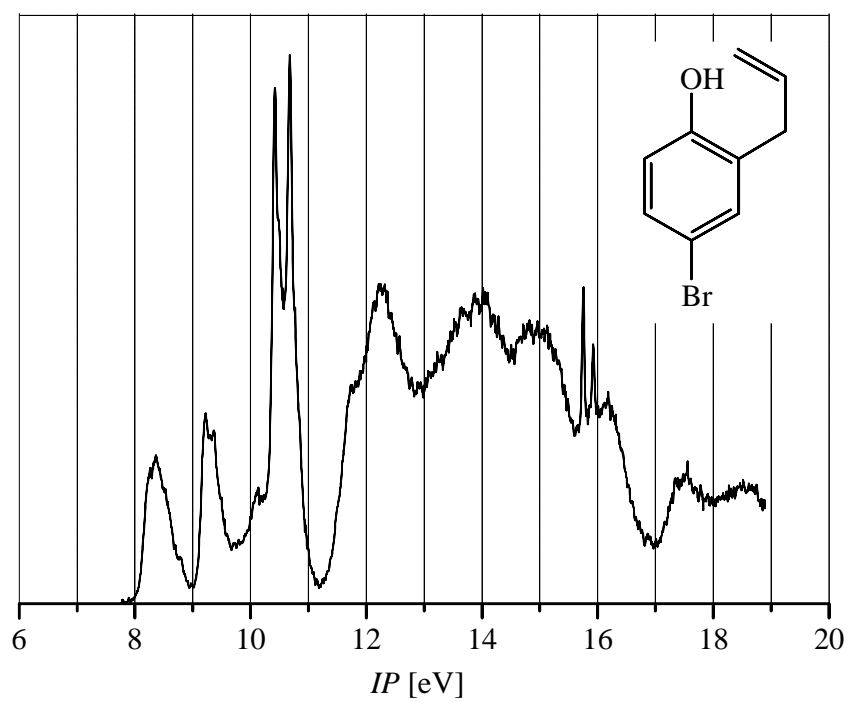


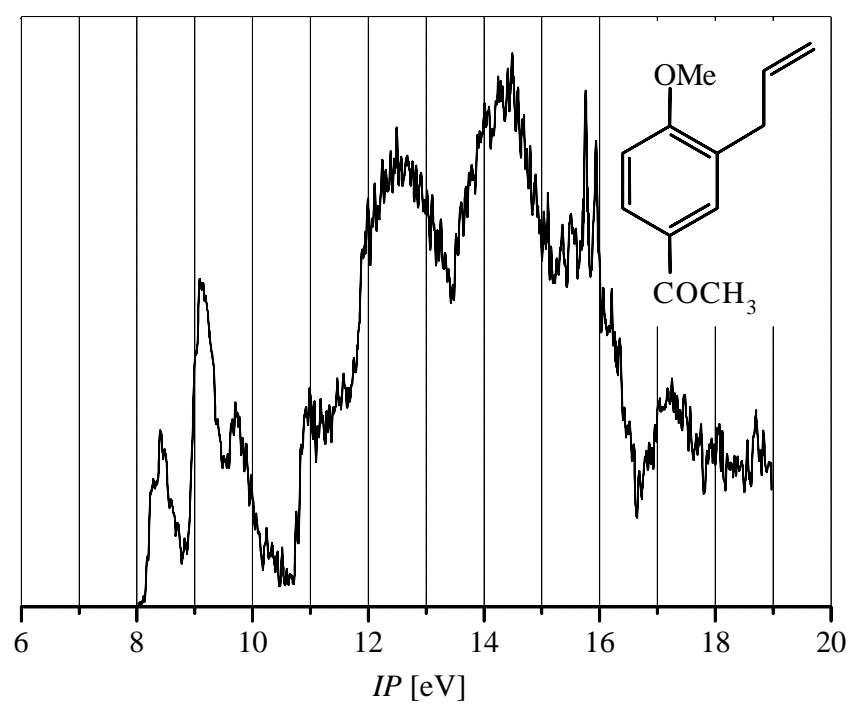
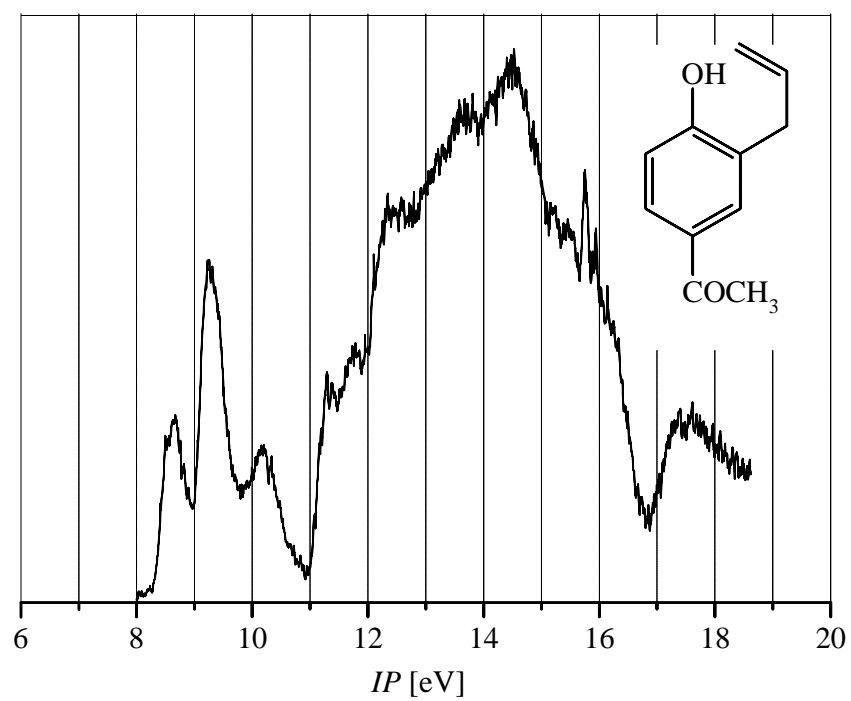


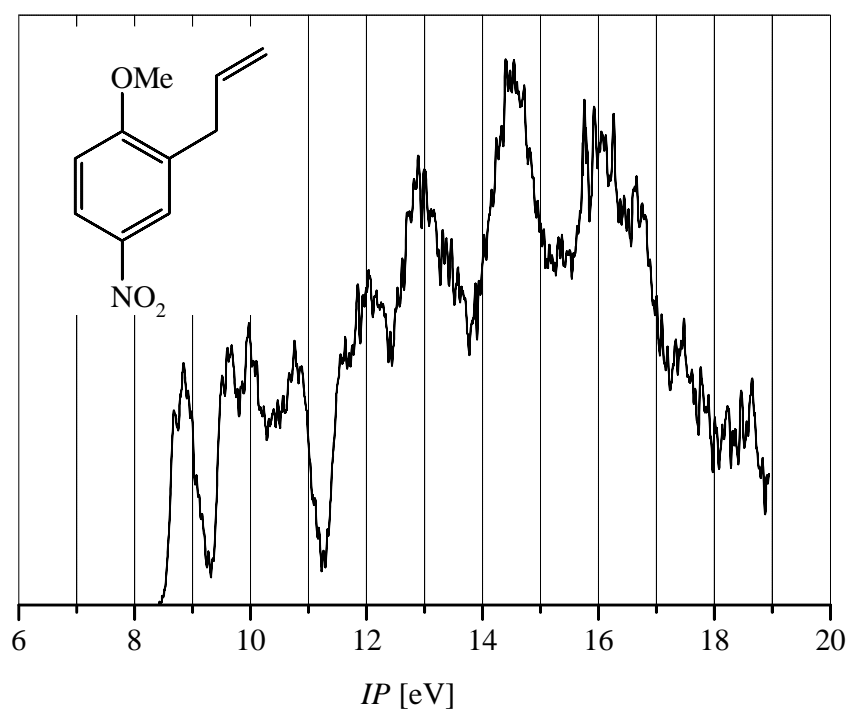
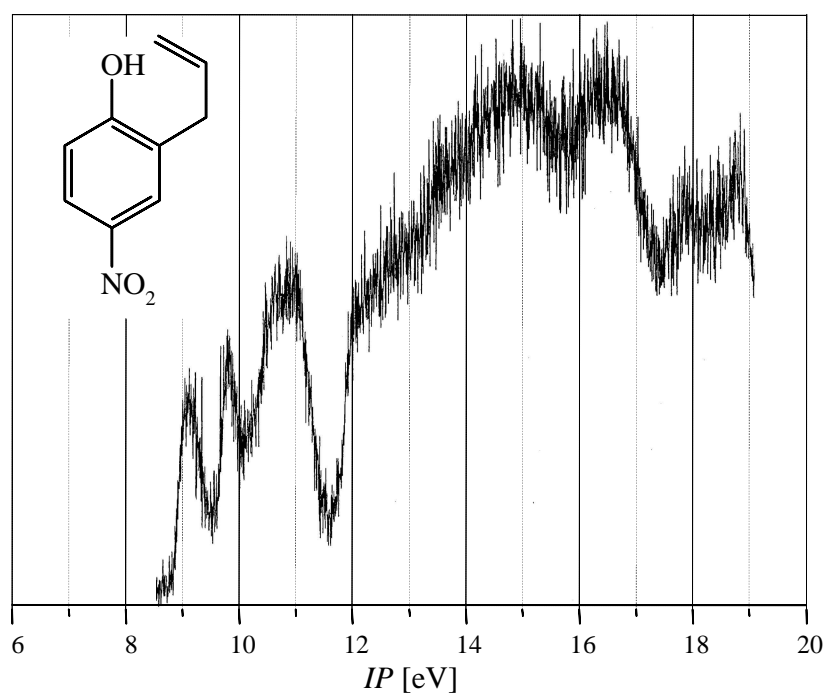


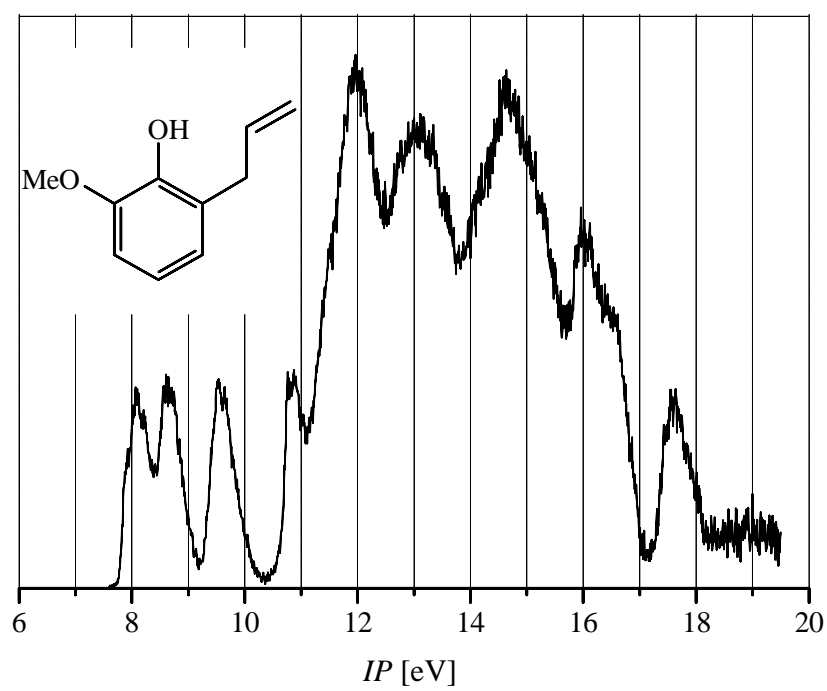
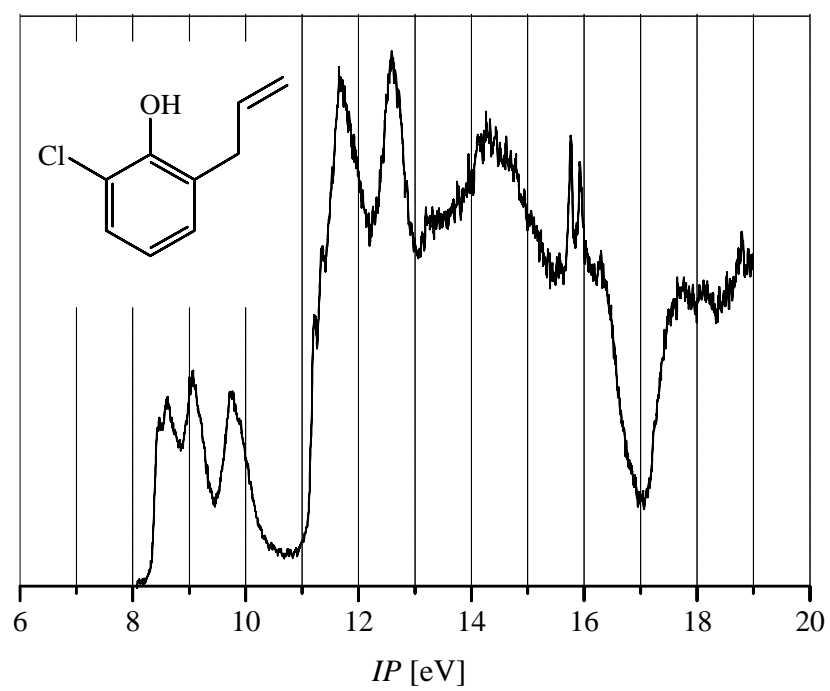












16 Literatur

- [1] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco **1960**.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin **1991**.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York **1999**.
- [4] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1892**, 8, 110.
- [5] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Amm. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419-1433.
- [6] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1928**, 14, 359-362.
- [7] C. A. Coulson, U. Danielsson, *Ark. Fys.* **1954**, 8, 239-244.
- [8] H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, 27, 445-450.
- [9] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50-80.
- [10] P. Rademacher, *Strukuren organischer Moleküle*, VCH, Weinheim **1987**.
- [11] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York **1997**.
- [12] C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey, A. Taylor, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 255-271.
- [13] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320-332.
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News.* **1993**, 8, 1.
- [15] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH pi-interaction: evidence, nature, and consequences*, Wiley-VCH, New York **1998**.
- [16] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 3429-3436.
- [17] M. F. Perutz, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1993**, 345, 105-112.
- [18] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1244-1287.
- [19] M. Umezawa, Y. Hirota, M. Nishio, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **1997**, 55, 2-12.
- [20] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727-734.
- [21] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1-15.
- [22] G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.* **1995**, 3, 213-260.
- [23] L. J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446-2492.
- [24] O.R. Wulf, U. Liddel, S.B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2287-2293
- [25] W. Lüttke und H. Marsen, *Z. Elektrochem.* **57** (1953), S. 680-689.
- [26] G. Rossmly, W. Lüttke, R. Mecke, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1606-1607.
- [27] M. Traetteberg, P. Bakken, H. Hopf, C. Mlynek, A. H. Mahle, *J. Mol. Struct.* **2000**, 554, 191-202.

- [28] J. Rebek, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1261-1266.
- [29] A. W. Baker, A. T. Shulgin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5358-5363.
- [30] T. Schaefer, R. Sebastian, T. A. Wildman, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 3005-3009.
- [31] S. K. Kim, S. C. Hsu, S. Li, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3290-3301.
- [32] G. Frater, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 255.
- [33] S. Houry, S. Geresh, A. Shani, *Isr. J. Chem.* **1973**, 11, 805.
- [34] S. Geresh, O. Levy, Y. Markovits, A. Shani, *Tetrahedron* **1975**, 31, 2803.
- [35] M. A. Miranda, R. Tormos, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3304-3307.
- [36] S. Schreiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York **1997**.
- [37] A. K. Rappè, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6117-6128.
- [38] K. Müller-Dethlesf, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 143-167.
- [39] M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, 801-809.
- [40] M. T. Bosch-Montalva, L. R. Domingo, M. C. Jimenez, M. A. Miranda, R. Tormos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2: Phys. Org. Chem.* **1998**, 10, 2175-2180.
- [41] H-G. Korth, M. I. de Heer, P. Mulder, *J. Phys. Chem A*, **2002**, 106, 8779-8789.
- [42] I. F. Shishkov, S. Shlykov, B. Rousseau, Z. H. Peng, C. Van Alsenoy, H. J. Geise, O. N. Kataeva, W. A. Herrebout, B. Van der Veken, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1039-1049.
- [43] O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno, H. Suezawa, S. Ishihara und M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2167-2173.
- [44] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 3206-3209.
- [45] R. S. Brown, R. W. Marcinko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6500-6505.
- [46] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 642-646.
- [47] S. Leavell, J. Steichen, J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4343-4350.
- [48] S. Millefiori, A. Millefiori, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 821-827.
- [49] S. Millefiori, G. Granozzi, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1986**, 83, 507-510.
- [50] S. Millefiori, A. Gulino, M. Casarin, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1990**, 87, 317-330.
- [51] N. S. Hush, M. K. Livett, J. B. Peel, G. D. Willett, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 599-609.
- [52] J. S. Wieczorek, T. Koenig, T. Balle, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, 6, 215-219.
- [53] P. Rademacher, W. Lüttke, K. Kowski, *J. Mol. Struct.* **2001**, 567-568, 231-240.
- [54] K. Nakatsu, H. Yoshioka und K. Kinoshita, *Tetrahedron Letters* **1982**, 23, 1173-1176.
- [55] B. Y. Soultanly, A. N. Shnulin, *J. Mol. Struct.* **2001**, 561(1-3), 61-64.

- [56] M. F. Perutz, G. Abraham, D. J. Fermi, C. Bursaux, E. Poyart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1064-1078.
- [57] G. Xiao, S. Liu, X. Ji, W. W. Johnson, J. Chen, J. F. Parsons, W. J. Stevens, G. L. Gilliland, R. N. Armstrong, *Biochem.* **1996**, *35*, 4753-4765.
- [58] M. Sulpizi, P. Carloni, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10087-10091.
- [59] M. J. Cloninger, H. W. Whitlok, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6153-6159.
- [60] P. Bakken, H. Hopf, A. H. Mahle, M. Traetteberg, *J. Mol. Struct.* **1996**, *376*, 115-121.
- [61] D.W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, London **1970**.
- [62] A. D. Baker, D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford **1972**.
- [63] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworth, London **1974**.
- [64] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132-138.
- [65] N. Knöpfel, T. Olbricht, A. Schweig, *Chem. Unserer Zeit*, **1971**, *5*, 65.
- [66] T. Koopmans, *Physica*, **1934**, *1*, 104-112.
- [67] M. E. Weiß, Dissertation, Universität-GH Essen (Essen) **2000**.
- [68] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3203-3205.
- [69] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments*, Amsterdam **1976**.
- [70] R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 839.
- [71] A. V. Iogansen, *Spect. Acta A* **1999**, *55*, 1715-1723.
- [72] B. T. C. Lutz, J. Jacob, J. H. van der Maas, *Vib. Spectrosc.* **1996**, *12*, 197-206.
- [73] J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York **1959**.
- [74] R. Konrat, M. Tollinger, G. Kontaxis, B. Kräutler, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 961-982.
- [75] A. J. Dingley, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8293-8297.
- [76] M-D. Tsai, J. W. Tomaszewski, C. Yuan, C. A. Dunlap, N. H. Andersen, M. H. Gelb, M. J. Poi, *J. Mol. Bio.* **2003**, *329*, 997-1009.
- [77] A. J. Dingley, J.E. Masse, J. Feigon, S. Grzesiek, *J. Biom. NMR.* **2000**, *16*, 279-289.
- [78] G. S. Kapur, E. J. Cabrita, S. Berger, *Tetrahedron Letters.* **2000**, *4*, 7181-7185.
- [79] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart **1996**.
- [80] R. Boese, *Chem. Uns. Zeit.* **1989**, *23*, 77-85.
- [81] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* **1913**, *88*, 428.

- [82] L. N. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127-8134.
- [83] U. Bukert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*. American Chemical Society, Washington D. C. **1982**.
- [84] E. Schrödinger, *Naturw.* **1926**, *14*, 664-673.
- [85] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, Weinheim **1990**.
- [86] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [87] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
- [88] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *180*, 1-30.
- [89] O. Wiest, K. N. Houk, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *183*, 1-24.
- [90] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [91] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126, **1930**, *62*, 795.
- [92] P. A. Atkins, *Quanten*, VCH, Weinheim **1993**.
- [93] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220, 221-264.
- [94] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220, 221-264.
- [95] M. J. S. Dewar, E. G. Zeobisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907.
- [96] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [97] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [98] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [99] A. D. Becke, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 63-69.
- [100] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1208.
- [101] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [102] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B.

- Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A. 7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA **1998**.
- [103] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3157-3166.
- [104] L. Claisen, O. Eisleb, *Liebig's Ann. Chem.* **1913**, 401, 21-119.
- [105] H. L. Goering, R. R. Jacobson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3277-3285.
- [106] W. N. Wihte, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard, W. Fife, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3271-3277.
- [107] C. F. H. Allen, J. W. Gates, *Org. Synth.* **1955**, 3, 140.
- [108] L. Wojciech, M. Mieczyslaw, *Synthesis*, **1993**, 8, 780-782.
- [109] H.-J. Hansen, H. Schmid, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 1959.
- [110] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [111] G. Frater, A. Habich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 335.
- [112] J. P. Ryan, P. R. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5866.
- [113] C. D. Hurd, L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 107.
- [114] J. W. Ralls, R. E. Lundin, G. F. Bailey, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3521.
- [115] F. W. Schuler, G. W. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 27, 3155.
- [116] P. Vitorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1457.
- [117] *SPARTAN Version 5.0*, Wavefunction, Inc., Irvine **1997**.
- [118] J. W. Rabalais, R. J. Colton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, 1, 83-99.
- [119] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York **1997**.
- [120] H. S. Aaron, *Top. Stereochem.* **1979**, 11, 1-52.
- [121] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD) Software Solaris V4.67, **1994-2004**.
- [122] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195.
- [123] *SIEMENS SHELXTL Ver. 5.03* **1994**.
- [124] R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1323-1330.
- [125] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel, Version 4.2*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, (Schweiz), **2000**, <http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [126] *PCMODEL for Windows Version 7.00*, Serena Software, **1999**.

Lebenslauf

Name: Levan Khelashvili

Geburtsdatum: 17.02.1975

Geburtsort: Tbilissi/Georgien

Anschrift: Wittenerstr.141

44803 Bochum

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schul Ausbildung:

09.1981 – 06.1992

56. Mittelschule in Tbilissi/Georgien

Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Akademische Ausbildung

09.1992 – 07.1997

Studium an der Ivane Javachischvili

Staatsuniversität Tbilissi

Abschluss: Diplom-Chemiker

08.1997 – 08.1998

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Biologie und
Medizin, Staatsuniversität Tbilissi

02.1999 – 07.1999

Deutschsprachkurs an Ruhr-Universität Bochum,

Abschluss: Deutsche Sprachprüfung für den Hochschulzugang

07.2000 – 12.2000

Aufbaustudium in der AG Genregulation des Lehrstuhls für
Biochemie, Ruhr-Universität Bochum

02.2001 – 08.2004

Promotion an der Universität Duisburg-Essen im
Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Rademacher